FONDO PIZZOFALCONE

BIBLIOTECA PROVINCIALE

Armadio XVI

Palchetto

Num.° d' ordine 103 - S - 21

NAZIONALE
B. Prov.
I
1640
R. BIBLIOTECA
VITT. EM. III
NAPOLI

Digitized by Google

B. Prov.
I
1040

Digitized by Google

Digitized by Google

# TRAITÉ

# DES ESSAIS

## PAR LA VOIE SÈCHE.

Digitized by Google

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

Digitized by Google

607828

# TRAITÉ
# DES ESSAIS
## PAR LA VOIE SÈCHE;

OU

DES PROPRIÉTÉS, DE LA COMPOSITION ET DE L'ESSAI

## DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES ET DES COMBUSTIBLES.

A L'USAGE DES INGÉNIEURS DES MINES, DES EXPLOITANS ET DES DIRECTEURS D'USINES.

PAR M. P. BERTHIER.

TOME SECOND.

PARIS,
THOMINE, LIBRAIRE,
RUE DE LA HARPE, N° 88.
1834

Digitized by Google

Digitized by Google

# TABLE DES MATIÈRES

## CONTENUES DANS CE VOLUME.

Pages.

CHAP. VII. — *Du chrôme*.. . . . . 4

SECTION Ire. — Propriétés..... 1

ART. Ier. — Métal.. . . . . 1

Découverte, caractères, 1. — Oxidans, gazolites, métaux, atome, 1.

ART. I. — Composés oxigénés. . . . . 2

§ Ier. *Oxides*. . . . . 2

Protoxide, 3. — Deutoxide, 3. — Acide chrômique, 3.

§ 2. *Sels*. . . . . 5

Sels à base de protoxide, 5. — Chrômates, 6. — Chrômates alcalins, métalliques, composition, 6. — Chrômate de potasse, 7. — Bichrômate de potasse, calcination, charbon, soufre, 8. — Chrômate de soude, 10. — Préparation et purification des chrômates alcalins, 10. — Chrômate d'ammoniaque, 11. — *Id.* de baryte, 11. — *Id.* de strontiane, de chaux, de magnésie et d'alumine, 12.

ART. III. — Composés sulfurés.. . . . . 12

Sulfures, sulfure ordinaire, 12. — Autre sulfure, 13. — Persulfure, 13. — Sulfite, 13. — Sulfate, 14.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés.. . . 14

Phosphure, 14. — Phosphate, 14. — Arséniure et arséniate, 14. — Nitrate, 14.

ART. V. — Composés chlorés et fluorés.. . . . . 15

Chlorures, protochlorure, 15. — Perchlorure, 15. — Fluorure, protofluorure, 16. — Perfluorure, 16.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 16

Carbure, 16. — Carbonate, 17. — Oxalate, 17.

ART. VII. — Alliages. . . . . 17

Préparation, 17.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts..... 18

Minéraux, 18. — Produits d'arts, 18. — Gisemens, 19. — Essai, 19. — Protoxide, 19. — Wolkonskoïte, 19. — Spinelle rouge, 20. — Émeraude, 21. — Diallage et serpentine, 21.

Digitized by Google

Pages.

SECT. IV. — Préparation, moyens d'essai..... 21

Préparation du métal, 21. — *Id.* de l'oxide, 21. — Moyens d'essai 23.

CHAP. VIII. — *Du vanadium*.. . . . . 24

SECTION Ire. — Propriétés..... 24

ART. Ier. — Métal . . . . . 24

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 25

§ Ier. *Oxides*. . . . . 25

Sous-oxide, 25. — Oxide, 25. — Acide vanadique, 26. — Oxides intermédiaires, 27.

§ 2. *Sels*. . . . . 27

Sels d'oxide de vanadium, 28. — Sels à base d'acide vanadique, 28. —Vanadites, 28. —Vanadite de potasse, 28.—*Id.* d'ammoniaque, 28. —Vanadates, 29. —Vanadate de potasse, 29. — *Id.* de soude, 29. — *Id.* d'ammoniaque, 29. — *Id.* métalliques, 30.

ART. III. — Composés sulfurés.. . . . . 30

Sulfures, sulfide vanadeux, 30. — Sulfide vanadique, 30. — Sulfates, vanadique, hypervanadique, 31.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 31

Phosphure, 31. — Phosphate, 31. — *Id.* silicique, 31. — Arséniate, 31. — Nitrate, 32.

ART. V. — Composés chlorés, brômés, etc. . . . . 32

Chlorures, chlorure vanadique, 32. — Chloride vanadique, 32. — Brômures, iodures et fluorures, 32.

ART. VI. — Composés borés et silicés . . . . . 32

Borate, 32. — Silicate, 32.

ART. VII. — Composés carbonés . . . . . 33

Oxalate, 33. — Acétate, 33. — Succinate, 33. — Benzoate, 33. — Tartrate, 33.

ART. VIII. — Composés métalliques . . . . . 33

Chrômate, 33. — Molybdate, 33. — Tungstate, 33.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts..... 34

SECT. IV. — Essai, préparation..... 34

CHAP. IX. — *Du molybdène*. . . . . 37

SECTION Ire. — Propriétés..... 37

ART. Ier. — Métal. . . . . 37

ART. II — Composés oxigénés . . . . . 38

§ Ier. *Oxides*. . . . . 38

Digitized by Google

Pages.

Protoxide, 38. — Peroxide, 39. — Acide molybdique, 40. — Oxide bleu, 41. — Oxide vert, 44.

§ 2. *Sels*. . . . . 44

Sels de protoxide, 44. — Sels de peroxide, 44. — Molybdates, 45. — Molybdate de potasse, 46. — *Id.* de soude, 46. — *Id.* d'ammoniaque, 46. — *Id.* de baryte, 46. — *Id.* de strontiane, de chaux, de magnésie et d'alumine, 47.

Art. III. — Composés sulfurés . . . . . 47

Sulfures, deutosulfure, 47. — Tritosulfure, 47. — Sulfo-molybdates, 48. — Sulfo-molybdate potassique, 48. — *Id.* sodique, 49. — *Id.* ammoniaque, 49. — Persulfure, 49. — Hypersulfo-molybdates, 49. — *Id.* potassique, 50. — Ammonique, 50. — Sulfate, 50.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 50

Phosphate, 50. — Arséniate, 50. — Nitrate, 50.

Art. V. — Composés chlorés, iodés et fluorés . . . . . 50

Chlorures, 1°. protochlorure, 50. — 2°. deutochlorure, 50. — 3°. perchlorure, 51. — Iodures, 51. — Fluorures, 51.

Art. VI. — Composés borés et carbonés. . . . . 52

Borate, 52. — Oxalate, 52. — Acétate, 52. — Tartrate, 52. — Succinate, 52.

Art. VII. — Composés métalliques . . . . . 52

Alliages, 52. — Sels, chrômate, tungstate, 52.

Sect. II et III. — Minéraux et produits d'arts..... 53

Minéraux, 1°. acide molybdique, 53. — 2°. Molybdate de plomb, 53. — 3°. Sulfure de molybdène, 53. — Produits d'arts, 54.

Sect. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 54

Moyens d'essai, 54. — Préparation, 54.

CHAP. X. — *Du tungstène*. . . . . 55

Section 1re. — Propriétés. . . . . 55

Art. 1er. — Métal. . . . . 55

Art. II. — Composés oxigénés.. . . . . 56

§ 1er. *Oxides*. . . . . 56

Oxide de tungstate, 56. — Acide tungstique, 57. — Oxide bleu, 57.

§ 2. *Sels*. . . . . 59

Tungstates, 59. — Tungstates alcalins, 60. — Tungstate de potasse, 61. — *Id.* de soude, 61. — *Id.* d'ammoniaque, 51. — Tungstates alcalins à deux acides, 62. — Composés d'oxide de tungstène et de soude, 62.

Digitized by Google

Pages.

Art. III. — Composés sulfurés.. . . . . 63

Sulfures, 1°. protosulfure, 63. — 2°. persulfure, 64. — Sulfo-tungstates, 65.

Art. IV. — Composés phosphorés.. . . . . 65

Phosphure, 65.

Art. — V. — Composés chlorés et fluorés. . . . . 65

Chlorures, 1°. protochlorure, 65. — 2°. perchlorure 66. — 3°. autre chlorure, 66. — Fluorures, 66. — Fluo-tungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque, 67.

Art. VI. — Alliages. . . . . 67

Sect. II et III. — Minéraux et produits d'arts. . . . . 67

Minéraux, 1°. tungstate de chaux, 67. — Produits d'arts, 68.

Sect. IV. — Moyens d'essai, préparation. . . . . 68

Moyens d'essai, influence des flux, 68. — Influence des métaux, 69. — Préparation, 69.

CHAP. XI. — *De l'urane*. . . . . 71

Section 1re. — Propriétés. . . . . 71

Art. 1er. — Métal. . . . . 71

Art. II. — Composés oxigénés. . . . . 71

§ 1er. *Oxides*. . . . . 71

1°. Protoxide, 71. — Deutoxide, 72.

§ 2. *Sels*. . . . . 73

Sels de protoxide, 73. — Sels de deutoxide, 74. — Uranates, 74. — Uranates alcalins, 75. — *Id.* d'ammoniaque, 75. — *Id.* de baryte, 75.

Art. III. — Composés sulfurés et séléniés.. . . . . 76

Sulfures, oxi-sulfures, 76. — Sulfates de protoxide et de deutoxide, 76. — Sulfite, 77. — Sélénites, 77.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés.. . . 77

Phosphates de protoxide, 77. — *Id.* de deutoxide, 77. — Arséniates, 77. — Arsénite, 77 — Nitrate, 77.

Art. V. — Composés chlorés et fluorés. . . . . 78

Chlorures et hydro-chlorates, simples et alcalins, 78. — Fluorure, 79.

Art. VI. — Composés carbonés. . . . . 79

Carbonates de protoxide et de deutoxide, simples et alcalins, 79. — Oxalates de protoxide, 79. — *Id.* de deutoxide, 80. — Tartrate, citrate, benzoate, 80. — Acétate, 80.

Art. VII. — Composés métalliques. . . . . 8

Chrômates, 80. — Tungstate, molybdate, 80.

Digitized by Google

Pages.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts..... 80

Minéraux, 1°. oxidule ou pechblende, 81.—2°. hydrate de deutoxide, 82. — 3° sulfate ou johannite, 82. — 4°. uranite ou phosphate calcifère, 83. — 5°. chalcolite ou phosphate cuprifère, 83. — 6°. carbonate, 84.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 84

Moyens d'essai, 84. — Préparation, quatre procédés, 84.

CHAP. XII. — *Du tantale*. . . . . 88

SECTION 1re. — Propriétés. . . . . 88

ART. 1er. — Métal. . . . . 88

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 89

§ 1er. *Oxides*. . . . . 89

1°. protoxide, 89. — 2°. acide tantalique, 89.

§ 2. *Sels*. . . . . 91

Dissolution d'oxide, 91. — Tantalate de potasse, 91. — *Id.* d'ammoniaque, 91. — *Id.* de baryte, 91.

ART. III. — Composés sulfurés . . . . . 91

Sulfure, 91. — Sulfate simple et potassique, 92.

ART. IV. — Composés chlorés et fluorés.. . . . . 92

Chlorure, 92. — Fluorure, 93. — Fluo-tantalates de potasse, de soude et d'ammoniaque, 93.

ART. V. — Composés métalliques. . . . . 93

Alliages, 93.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts..... 94

Minéraux, 1°. fergusonite, 94. — 2°. yttrotantalates, 95. — Produits d'arts, 96.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 96

Moyens d'essai, 96. — Préparation, 96.

CHAP. XIII. — *Du titane*.. . . . . 98

SECTION 1re. — Propriétés. . . . . 98

ART. 1er. — Métal.. . . . . 98

ART. II. — Composés oxigénés.. . . . . 99

§ 1er. *Oxides*. . . . . 99

1°. Peroxide, 99. — 2° oxide noir, 101.

§ 2. *Sels*. . . . . 103

1°. Sels de deutoxide, 103. — Sels de protoxide, 104. — Titanates, 105.

ART. III. — Composés sulfurés . . . . . 106

Sulfure, 106. — Sulfates, 107.

Digitized by Google

Pages.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 107

Phosphure, 107. — Phosphate, 107. — Arséniate, 108. — Nitrate, 108.

ART. V. — Composés chlorés et fluorés . . . . . 108

Chlorure, 108. — Ammonio-chlorure, 108. — Fluorure, perfluorure, 109. — Hydro-fluate de fluorure, 109. — Fluo-titanates, 109.

ART. VI. — Composés borés et silicés . . . . . 110

Borate, 110. — Silicates, 110 — Silico-titanates, 110.

ART. VII. — Composés carbonés . . . . . 111

Carbonate, 111. — Oxalate, 111. — Tartrate, 111.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts..... 111

Minéraux, 1°. anatase, 112. — 2°. peroxide, 112. — 3°. titanates de fer et de manganèse, 113. — 4°. craïtonite, 113. — 5°. polymignite, 113. — 6°. sphène, 114. — Produits d'arts, 114.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 115

Moyens d'essai, 115. — Préparation, 1°. du métal, cinq moyens, 116. — *Id.* de l'oxide, onze moyens, 118.

CHAP. XIV. — *Du cérium*.. . . . . 124

SECTION 1re. — Propriétés..... 124

ART. 1er. — Métal . . . . . 124

ART. II. — Composés oxigénés . . . . . 125

§ 1er. *Oxides*. . . . . 125

1°. Protoxide, 125. — 2°. deutoxide, 126.

§ 2. *Sels*. . . . . 127

1°. Sels de protoxide, 127. — 2°. sels de deutoxide, 127.

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 127

Sulfure, 127. — Sulfates de protoxide et de deutoxide, 128. — Sulfite, 129. — Séléniure, 129.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés. . . 129

Phosphure, 129. — Phosphate, arséniate, 129. — Nitrate de protoxide et de deutoxide, 129.

ART. V. — Composés chlorés et fluorés . . . . . 129

Chlorures, 1°. protochlorure, 129. — 2°. Deutochlorure, 130. — Fluorure, 130.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 130

Carbure, 130. — Carbonate, 131. — Oxalate, 131. — Acétate, 131. — Succinate, benzoate, 131. — Tartrate, 132.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts. . . . . 132

ART. 1er. . . . . 132

Minéraux fluorés, 132. — A. Fluorures, 1°. fluate neutre, 132. — 2°. sous-fluate de Finbo, 133. — 3°. sous-fluate de Broddbo 133. — B. Yttrocérites, 133.

Digitized by Google

Pages.

Art. II. . . . . 133

Minéraux silicés, 134. — A. Silicate simple ou cérite, 134. — B. Gadolinite, cérine, allanite, orthite, 134.

Art. III. . . . . 136

Carbonate, 136. — Produits d'arts, 136.

Sect. IV. — Moyens d'essai. . . . . 136

CHAP. XV. — *Du manganèse.* . . . . . 137

Section 1re. — Propriétés. . . . . 138

Art. 1er. — Métal. . . . . 138

Art. II. — Composés oxigénés . . . . . 139

§ 1er. *Oxides.* . . . . . 139

Généralités, 139. — 1°. protoxide, 140. — 2°. deutoxide, 141. — 3°. peroxide, 142. — 4°. oxide rouge, 144. — 5°. acide manganique, 144. — 6°. acide hypermanganique, 144.

§ 2. *Sels.* . . . . . 135

1°. Sels de protoxide, 145. — 2°. sels de deutoxide 146. — 3°. et 4°. manganates et hypermanganates ou caméléons, 146.

Art. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 150

Sulfure, 150. — Oxisulfure, 151. — Sulfate, 151. — Hyposulfate, 152. Hyposulfite, 152. — Sélénite, 152.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 152

Phosphure, 152. — Phosphates, 152. — Arséniure, 153. — Arséniate, 153. — Arsénite, 153. — Nitrate, 154.

Art. V. — Composés chlorés, iodés et fluorés. . . . . 154

Chlorures, 1°. protochlorure, 154. — 2°. hyperchlorure, 154. — Iodures, 1°. protoiodures, 155. — 2°. periodure, 155. — Fluorures, 1°. protofluorure, 155. — 2°. deutofluorure, 155. — 3°. perfluorure, 155. — Fluo-silicate, 155.

Art. VI. — Composés carbonés. . . . . 157

Carbonate, 156. — Oxalates, 156. — Acétate, 157. — Succinate, 157. — Benzoate, 157

Art. VII. — Composés métalliques . . . . . 157

Alliages, 157 — Sels, chrômates, 157. — Tungstate, 157. — Molybdate, 157.

Sect. II et III. — Minéraux et produits d'arts. . . . . 158

Ar. 1er. — Minéraux oxigénés. . . . . 159

A. Deutoxide anhydre, 159. — B. Deutoxide hydraté, 159. — C. oxide rouge anhydre, 159. — D. Peroxide anhydre, analyse de huit variétés, 160. — E. Peroxide hydraté, analyse de trois variétés, 161. F. Manganèse barytique, analyse de trois variétés, 163.

Art. II. — Minéraux carbonés. . . . . 165

Carbonate, analyse de trois variétés, 165.

Digitized by Google

Pages.

ART. III. — Minéraux sulfurés, phosphorés et arséniés. . . 166

A. Sulfure, 166. — B. Arséniure, 167.

ART IV. — Minéraux silicés. . . . . 167

A. Silicate de protoxide, analyse de dix variétés, 167. — B. Silicate de deutoxide, analyse de trois variétés, 170. — C. Différens silicates multiples, analyse de trois variétés, 171. — Produits d'arts, 172.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation. . . . . 172

Moyens d'essai, 1°. pour métal, 172. — 2°. pour oxigène, trois procédés, 173. — Préparation, 175.

CHAP. XVI. — *Du fer*. . . . . 177

SECTION 1re. — Propriétés. . . . . 177

ART. 1er. — Métal. . . . . 177

1°. Fer pur, caractères, combustion, action de l'eau, des acides, des gazolites, des métaux, atome, 177. — 2°. acier, naturel, de cémentation, fondu, caractères, propriétés chimiques, 182. — 3°. Fonte blanche, grise, truitée, caractères, fusibilité, nature, 183.

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 185

§ 1er *Oxides*. . . . . 185

Généralités, 185. — 1°. Protoxide, 185. — 2°. peroxide, 185. — 3°. oxide magnétique, 187. — 4°. oxide des battitures, 188.

§ 2. *Sels*. . . . . 188

1°. Sels de protoxide, 188. — 2°. sels de peroxide, 189.

ART. III. — Composés sulfurés, séléniés et tellurés. . . . . 190

Sulfures, 1°. protosulfure, caractères, action des oxides, des sulfures métalliques, des sulfures alcalins, des alcalis, des terres alcalines, des borates, des sulfates, préparation, 190. — 2°. second sulfure, 195. — 3°. persulfure, 195. — 4°. quatrième sulfure, 196. — 5°. cinquième sulfure, 197. — Sulfates, 1°. protosulfate neutre, 197. — 2°. persulfate neutre, 198. — *Id.* $FS^2$, 199. — *Id.* FS, 199. — *Id.* $F^2S$, 199. — Sulfato-hydrate, 199. — Sulfates doubles, 200. — Hyposulfates, 1°. de protoxide, 200. — 2°. *Id.* de per-oxide, 200. — Sulfite, 200. — Hyposulfite, 200. — Séléniures, 200. — Sélénites de protoxide et de peroxide, 201.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 201

Phosphures, 201. — Phosphates de protoxide et de peroxide, 202. — Arséniures, 203. — Arsénio-sulfures, 204. — Arséniates de protoxide et de peroxide, 204. — Azoture, 205. — Nitrate de protoxide et de peroxide, 205.

ART. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés. . . . 105

Chlorures, 1°. protochlorure, 205. — 2°. perchlorure, 206. — Brômures, 207. — Iodure, 207. — Fluorures, 207.

ART. VI. — Composés borés et silicés. . . . . 208

Borure, 208. — Borates, 208. — Siliciures, 208. — Silicates, 209.

Digitized by Google

Pages.

ART. VII. — Composés carbonés . . . . . 209

Carbures, 209. — Carbonates, 210. — Oxalate de protoxide et de peroxide, 211. — Acétates de protoxide et de peroxide, 211. — Succinates de protoxide et de peroxide, 211.

ART. VIII. — Composés carbo-azotés. . . . . 212

Bleu de Prusse, 1°. premier bleu de Prusse, 212. — 2°. prussiate blanc, 213. — 3°. second bleu de Prusse, 213.

ART. — IX. — Composés métalliques. . . . . 214

§ 1er. *Alliages*. . . . . 214

Chrôme, 214. — Tungstène, 215. — Molybdène, 215. — Tantale, 216. Manganèse, 216. — Nickel et cobalt, 216. — Cuivre, 217. — Argent, 217. — Or, 217. — Platine, 217. — Antimoine, 217. — Potassium et sodium, 218. — Calcium et magnésium, 218. — Glucium, 218. — Aluminium, 218.

§ 2. *Sels*. . . . . 218

Chrômates de protoxide et de peroxide, 218. — Tungstate de protoxide, 219.

SECT. II. — Minéraux. . . . . 219

ART. 1er. — Fer natif, composition de sept variétés. . . . 220

ART. II. — Minéraux oxigénés . . . . . 221

A. Peroxide, 221. — 1°. fer oligiste, 2°. fer micacé, 3°. hématite, 4°. oxide compacte, composition, de onze variétés, 221. — B. Peroxide hydraté, mélanges habituels, composition de vingt variétés, 224. — Composition de huit variétés d'hydrate magnétique et de six ocres, 230. — C. Oxide magnétique, composition de six variétés, 234. — D. Franklinite, 235.

ART. III. — Minéraux sulfurés et tellurés. . . . . 236

A. Pyrites, 236. — 1°. pyrite commune, 2°. pyrites blanches, 236. — B. Pyrites magnétiques, composition de cinq variétés de pyrites, 237. — C. Sulfates, composition de quatre variétés de sel simple, et de trois variétés de sels multiples, 238. — D. Tellurure, 239.

ART. IV. — Minéraux phosphorés et arséniés. . . . . 240

A. Phosphates, composition de sept variétés, 240. — B. Arséniures, composition de deux variétés, 242. — C. Arsénio-sulfure, 242. — C. Arséniates, composition de quatre variétés, 243.

ART. V. — Minéraux silicés. . . . . 244

Silicates de protoxide, composition de vingt-quatre variétés de silicates simples et multiples, 244. — Silicates de peroxide, composition de quatorze variétés de sels simples et multiples, 250.

ART. VI. — Minéraux carbonés. . . . . 252

A. Carbonate, 1°. fer spathique, composition de quatorze variétés, 252. — Mines douces, composition de cinq variétés, 256. — 2°. fer car-

Digitized by Google

bonaté argileux, composition de dix-sept variétés, 257. — B. Oxalate, 261.

Pages.

Art. vii. — Minéraux à acides métalliques. . . . . 261

A. Fer chrômé, composition de six variétés, 261. — B. Wolfram, 263. — C. Tantalites et tantalates, 1°. tantalite, 264. — 2°. tantalates, composition de quatre variétés, 265. — D. Titanates, composition de dix-huit variétés, 266.

Sect. iii. — Produits d'arts. . . . . 270

Ar. 1er. — Fontes, aciers, fers. . . . . 271

Composition de quatorze fontes au charbon de bois, 271. — Composition de sept fontes au coke, 271. — Acier, composition de cinq variétés, 274. — Fer brut, 275.

Art. ii. — Laitiers. . . . . 279

Généralités, 276. — Composition de douze laitiers provenant de minerais oxidés, 277. — Composition de quinze laitiers provenant de minerais carbonatés, 280. — Composition de sept laitiers provenant de fourneaux chauffés au coke, 282.

Art. iii. — Scories . . . . . 284

Généralités, 284. — Composition de quatorze scories de forges catalanes, 284. — Composition de sept scories provenant de fontes manganésées, 287. — Composition de douze scories provenant de l'affinage de fontes communes, 288. — Composition de sept scories provenant de l'affinage à la houille, 289.

Art. iv. — Battitures et produits divers. . . . . 290

A. Battitures, composition de quatre variétés, 290. — B. Silice radiée, titane métallique, 291. — C. Cadmie zincifère, 291. — D. Efflorescences alcalines, 291.

Sect. iv. — Moyens d'essai. . . . . 292

Art. 1er. — Généralités . . . . . 292

Minerais, 293. — Produits d'ars, 294. — Fourneaux, 295. — Classification, cinq classes, 295. — Mode d'opérer ordinaire, creusets, avantage des creusets brasqués, préparation de l'essai, fusion, pesée, examen de la scorie, examen de la fonte, 296. — Mode d'opérer analytique, calcination, grillage, acide acétique, acide muriatique, acide sulfurique fondant, tableau des résultats, moyen de vérification, 299. — Influence du manganèse, 302. — *Id.* du titane, 302. — Essais non fondus, 302. — Avantages du mode décrit, 303. — Prise d'essai, 303. — Influence de la silice, conséquences métallurgiques, 304. — Flux généraux, borax, acide borique, verres, 305. — Flux spéciaux, 307.

Art. ii. — Applications et emploi des flux . . . . . 307

§ 1er. *Emploi des flux généraux*. . . . . 307

Exemples, 1°. Fer oligiste de la Roche-Bernard, 307. — 2°. Minerai

Digitized by Google

Pages.

d'alluvion de la Nièvre, 308. — 3°. minerai d'alluvion de la Nièvre, 308. — 4°. minerai en grains de Narcy, 308. — 5°. fer carbonaté d'Aniche, 309. — 6°. Minerai calcaire de l'Aveyron, 309. —7°. Fer spathique de Vizilles, 309. —8°. fer spathique de Vizilles, 310. — 9°. Oxide magnétique de Bohème, 310. — 10°. Fer oligiste de Framont, 311. — 11°. Fer chrômé de Baltimore, 311. — 12°. Sable titané d'Angers, 312. — 13°. Chaux phosphatée ferrifère de Fins, 313.

§ 2. *Matières ferrugineuses de la 1re classe, c'est-à-dire qui sont à peu près pures*. . . . . 313

Exemples, 1°. oxide compacte de la Moselle, 314. — 2°. stilposidérite de Siegen, 314. — 3°. hématite de Longwy, 314. — 4°. minerai magnétique de la Plata, 314. — 5°. battitures de fer, 315.

§ 3. *Matières ferrugineuses de la 2e classe, c'est-à-dire qui sont très siliceuses*. . . . . 315

Exemples, 1°. minerai magnétique de l'Aveyron, 315. — 2°. Hydrate quarzeux du Lot, 315. — 3°. Hydrate quarzeux de Digoin, 316.— 4°. Oxide compacte de Lunel, 317. — 5°. Fer oligiste de la Roche-Bernard, 317. — 6°. Hydrate zincifère d'Anglar, 318.

§ 4. *Matières ferrugineuses de la 3e classe, c'est-à-dire qui sont argileuses, etc., et non calcaires*. . . . . 318

Exemples, 1°. hydrate compacte d'Ernée, 318. — 2°. Minerai de Nevers, 319.— 3°. Minerai de Vingeanne, 319.—4°. Minerai de Dôle, 320. — 5°. Minerai en grains de Bohème, 321.—6°. Minerai d'Épinac, 321. — 7°. Minerai en grains de Châtillon, 321. — 8°. Minerai de Faverolles, 322. — 9°. Minerai arsenical de la Lizolle, 322. — 10°. Carbonate argileux de la Vendée, 323. — 11°. Carbonate argileux de l'Aveyron, 323. —12°. Carbonate argileux de Mons, 324. — 13°. Carbonate argileux de Saint-Étienne, 324. — 14°. Scorie de forge de la Nièvre, 324. — 15°. Scories catalanes de la Dordogne, 325. —16°. Scorie de mazéage de la Nièvre, 325.—17°. Scorie de finerie de Dudley, 325. — 18°. Scorie catalane de l'Arriége, 326. — 19°. Scorie catalane de l'Isère, 326. — 20°. Minerai magnétique de l'Hérault, 327.—21°. Hydrate argileux de la Haute-Marne, 327. — 22°. Argile ferrugineuse de Brest, 327. — 23°. Carbonate argileux de l'Hérault, 328. — 24°. Fer titané de Maisdon, 328.

§ 5. *Matières ferrugineuses de la 4e classe, c'est-à-dire qui sont peu siliceuses*. . . . . 328

Généralités, 328. — Exemples, 1°. fer spathique de Vizille, 329. — 2°. Fer spathique de Vizille, 329.— 3°. Fer spathique de Bendorf, 329. — 4°. Fer spathique de Baigory, 330. — 5°. Minerai alumineux du Sénégal, 330. — 6°. Minerai alumineux des Beaux, 331. — 7°. Minerai magnétique de Saint-Brieuc, 331. — 8°. Fer chrômé de Baltimore, 332. — 9°. Fer titané de Baltimore, 332. — 10°. Fer titané de l'Ile des Siècles, 333. — 11°. Minerai calcaire de Dôle, 333. — — 12°. Minerai calcaire d'Épinac, 334. — 13°. Carbonate de Saint-Étienne, 334.

Digitized by Google

Pages.

§ 6. *Matières ferrugineuses de la 5e classe, c'est-à-dire qui sont fusibles sans addition.* . . . . . 335

Exemples, 1°. Hydrate de Longwy, 335. — 2°. Minerai calcaire de Villebois, 336. — 3°. Carbonate argileux de la Mayenne, 336. — 4°. Carbonate phosphoreux de Saint-Étienne, 336. — 5°. Minerai magnétique de l'Aude, 337. — 6°. Minerai bleu de Hayanges, 337. — 7°. Chamoisite du Valais, 337. — 8°. Grenat de Framont, 338. — 9°. Laitier des fourneaux Wilkinson, de Charenton, 338. — Scories d'étain, de cuivre et de plomb, 338. — Emploi du spath fluor, 339.

§ 7. *Influence des diverses substances qui se trouvent avec l'oxide de fer.* . . . . . 339.

Terres, 339. — Manganèse, 340. — Titane, 340. — Phosphate de fer, 340. — Phosphate de chaux, 340. — Arséniate de fer, 341. — Pyrites, 341. — Galène et blende, 343. — Fer chrômé, 343. — Wolfram, 344. — Acide molybdique, 344.

CHAP. XVII. — *Du cobalt.* . . . . . 345

SECTION Ire. — Propriétés. . . . . 345

ART. Ier. — Métal.. . . . . 345

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 346

§ 1er. *Oxides.* . . . . . 346

Généralités, 346. — 1°. Protoxide, 347. — 2°. Peroxide, 308. — 3°. Deutoxide, 348. — 4°. acide cobaltique, 349.

§ 2. *Sels.* . . . . . 349

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 351

Sulfures, 1°. protosulfure, 351. — 2°. sulfure $\dot{G}o$, 351. — 3°. sulfure $\dot{\dot{G}}o$, 351. — Oxi-sulfure, 352. — Sulfates simple et potassique, 352. Séléniures, 352. — Sélénite, 352.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 352

Phosphure, 352. — Phosphate, 353. — Arséniure, 353. — Arséniate, 353. — Nitrate, 353.

ART. V. — Composés chlorés, brômés et fluorés . . . . . 354

Chlorure, encre de sympathie, 354. — Brômure, 355. — Fluorure, 355.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 355

Carbure, 355. — Carbonates simple et ammoniacal, 355. — Oxalate, 356. — Acétate, 356.

ART. VII. — Alliages . . . . . 356

SECT. II. — Minéraux. . . . . 356

1°. Oxide, 357. — 2°. Sulfure, composition de deux variétés, 357. — 3°. Arséniures, composition de sept variétés, 358. — 4°. Arsénio-

Digitized by Google

sulfure, composition de six variétés, 359. — 5°. Sulfate, 360. — 6°. Arséniate, 362. — Arsénite, 362.

Pages.

SECT. III. — Produits d'arts..... 362

1°. Oxide, composition de deux variétés, 362.—2°. Smalte ou azur, 363. — 3°. Minerais fondus, composition de deux variétés, 363. — 4°. Minerais grillés, 363. — 5°. Mattes et speiss, 364.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 364

Moyens d'essai, 364. — Préparation du métal, 364. — Préparation de l'oxide. 1°. Procédé ordinaire, 365. — 2°. Grillage et fer, 365. — 3°. Nitre, 366. — 4°. Sulfate acide de potasse, 367. — 5°. Alun, 367. — 6°. Spath-fluor, 368. — Préparation du sulfure, 368. — Préparation de l'arséniure, 1°. Carbonates alcalins, 369. — 2°. Nitre et verre, 370. — 3°. Minerai grillé, 371. — 4°. Nitrate de plomb, 371. 5°. Sulfate de plomb, 371.

CHAP. XVIII. — *Du nickel*..... 374

SECTION Ire. — Propriétés..... 374

ART. Ier. — Métal..... 374

ART. II. — Composés oxigénés..... 375

§ Ier. *Oxides*..... 375

Généralités, 375. — 1°. Protoxide, 376. — 2°. Peroxide, 377.

§ 2. *Sels*..... 377

Sels simples, 377. — Sels doubles, 378. — Nickolates, 379.

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés..... 379

Sulfures. 1°. Sulfure, 379. — 2°. Sous-sulfure, 380. — Sulfate, simple, ammoniacal, potassique, 381. — Séléniate, sélénite, 381.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés... 381

Phosphure, 381. —Phosphate, 382. — Arséniure, 382. — Arséniate, 382. — Nitrate, 382.

ART. V. — Composés chlorés, brômés et fluorés..... 383

Chlorure, 383. — Brômure, 383. — Fluorure, 383.

ART. VI. — Composés carbonés..... 384

Carbure, 384. — Carbonates, 384. — Oxalate, 384. — Acétate, 385.

ART. VII. — Alliages..... 385

SECT. II. — Minéraux..... 385

1°. Oxide, 385. — 2°. Sulfure, 386. — 3°., 4°. Kupfernickel, arséniure, composition de six variétés, 386. — 5°., 6°. Arsénio-sulfure, antimonio-sulfure, composition de six variétés, 387. — 7°. Arséniate, 389°. — 8°. Arsénite, 389. — 9°. Silicate, 389.



Digitized by Google

Pages.

SECT. III. — Produits d'arts..... 390

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation..... 391

Moyens d'essai, 391.— Préparation du métal, 391. — *Id.* de l'oxide, 391. — *Id.* du sulfure, 391. — *Id.* de l'arséniure. 1°. Nitre, 392. — 2°. Nitre et verre, 392. — 3°. Scorification, 393. — 4°. Litharge, 393. — 5°. Nitrate de plomb, 394. — 6°. Sulfate de plomb, 394.

CHAP. XIX. — *Du cuivre*..... 395

SECTION 1re. — Propriétés..... 395

ART. 1er. — Métal..... 395

Caractères, 395. — Air, eau, acides, huiles, ammoniaque, 395. — Litharge, 396. — Oxides de manganèse, 396. — Nitre, 396. — Sulfate de plomb, 396.— Sel marin, 397.—Gazolites, 398.—Atome, 398.

ART. II. — Composés oxigénés..... 398

§ 1er. *Oxides*..... 398

Généralités, 398. — 1°. Protoxide, 399. — Deutoxide, 399. — 3°. Peroxide, 400.

§ 2. *Sels*..... 401

1°. Sels de protoxide, 401. — 2°. Sels de deutoxide, 401.

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés..... 403

Sulfure. 1°. Protosulfure, caractères, fer, étain, antimoine, oxide de cuivre, litharge, alcalis, carbonates alcalins, terres alcalines, nitre, sulfate de cuivre, sulfate de plomb, sulfures alcalins, sulfures métalliques, 402. — 2°. Deutosulfure, 407. — 3°. Persulfure, 407. — Sulfates, 407 — Séléniures, 409.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés... 409

Phosphure, 409. — Phosphate, 410. — Arséniures, caractères, grillage, oxide de cuivre, arséniate de cuivre, sulfures métalliques, 410. — Arséniate, 412. — Arsénites, 413. — Azoture, 413. — Nitrate, 414.

ART. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés.. 414

Chlorures. 1°. Deutochlorure, 414. — 2°. Protochlorure, 414. — Oxichlorure, 416. — Brômures. 1°. Protobrômure, 416 — 2°. Deutobrômure, 416.—Iodures. 1°. Protoiodure, 417. —2°. Deutoiodure, 417. — Fluorures, 417.

ART. VI. — Composés carbonés..... 417

Carbure, 417. — Carbonates, 1°. de protoxide, 417; — 2°. de deutoxide, anhydre, bleu, vert, 418.—Oxalates, 419.—Acétates, vert-de-gris, 419. — Succinate, benzoate, 419.

ART. VII. — Composés métalliques..... 419

§ 1er. *Alliages*..... 419

Chrôme, 419. —Tungstène, 419. —Molybdène, 420. — Manganèse, 420.

Digitized by Google

Cobalt, 421. — Nickel, 421. — Nickel et zinc, cuivre blanc, diverses compositions, 421. — Antimoine, 423. — Étain, diverses compositions, 424. — Zinc, diverses compositions, 426. — Bismuth, 428. — Mercure, 428. — Plomb, 428.

Pages.

§ 2. *Sels*. . . . . 429

Chrômates, 429. — Antimoniate, 429.

SECT. II. — Minéraux. . . . . 430

ART. I et II. — Cuivre natif, minéraux oxigénés . . . . . 430

A. Cuivre natif, 431. — B. Oxidule, 431. — C. Deutoxide, 431. — D. Oxichlorure, 432.

ART. III. — Minéraux sulfurés et séléniés. . . . . 432

A. Sulfure simple, 433. — B. Sulfures doubles, 433. — 1°. Cuivre pyriteux, 2°. cuivre panaché, composition de cinq variétés, 433. — 3°. Sulfure antimonial, 436. — 4°. Sulfure stannifère, 436. — 5°. Sulfure bismuthique, 436. — C. Sulfures multiples ou cuivre gris, 437. — 1re Classe, cuivre gris arsenical, composition de sept variétés, 437. — 2e Classe, cuivre gris antimonial, composition de sept variétés, 439. — 3e Classe, cuivre gris plombeux, analyse de sept variétés, 440. — D. Sulfates. 1°. Sulfate neutre; 2°, 3°, 4°, 5° sous-sulfates, 441. — E. Séléniure, 443.

ART. IV. — Minéraux phosphorés et arséniés . . . . . 443

A. Phosphates, composition de quatre variétés, 443. — B. Arséniure, 443. — C. Arséniates, composition de dix variétés de sels simples et de quatre variétés de sels complexes, 444. — D. Arsénite, 447.

ART. V. — Minéraux silicés . . . . . 448

Dioptase, kieselmalachite, sommervillite, 448.

ART. VI. — Minéraux carbonés . . . . . 450

1°. Carbonate anhydre, 450. — 2°. Carbonate bleu, 451. — 3°. Carbonate vert, 451.

SECT. III. — Produits d'arts. . . . . 451

1°. Cuivre rouge, composition de cinq variétés, 452. — 2°. Cuivre noir, composition de cinq variétés, 453. — 3°. Minerais grillés, 454. — 4°. Mattes, composition de sept variétés, 455. — 5°. Scories de fusion, composition de dix variétés peu ferrugineuses, 456. — *Id.* de neuf variétés ferrugineuses, 460. — 6°. Scories de raffinage, composition de neuf variétés de diverses localités, 461. — *Id.* de six variétés de Chessy, 466.

SECT. IV. — Moyens d'essai. . . . . 466

Division en quatre classes, 466.

ART. Ier. — Matières de la première classe. . . . . 467

Matières riches, 467. — Matières pauvres, *voie sèche*, *voie humide*, 468.



Digitized by Google

Art. II. — Matières de la seconde classe. . . . . 470

Pages.

1°. Matières sulfatées, flux noir, calcination, carbonates alcalins, 470. — 2°. Matières sulfurées, 471. — Essai pour matte, fondans, *voie humide*, remarque, 471. — Essai pour cuivre, nitre, fer et alcalis, 473. — Cuivre pyriteux, alcali et nitre, 473. — Grillage des sulfures, 474. — Matières pauvres, *voie sèche*, *voie humide*, 474.

Art. III. — Matières de la seconde classe . . . . . 475

Grillage. fonte crue, 475. — Exemples : 1°. matières sulfurées, minerai de Sainte-Marie, fonte crue, grillage, flux alcalins, sulfures alcalins, nitre, 476. — 2°. Arséniate, 477. — 3°. Arséniures, grillage, 477. — Vauquelinite, 478. — Essai par *voie humide*, 478.

Art. IV. — Matières de la quatrième classe . . . . . 478

*Voie humide*, 478. — Raffinage, fourneau, vases, opération, éclair, borax, plomb, calcul, 479. — Cuivre plombeux, 480. — Raffinages comparatifs, 481. — Laiton et bronze, 482.

CHAP. XX. — *De l'antimoine*. . . . . 483

Section Ire. — Propriétés. . . . . 483

Art. Ier. — Métal . . . . . 483

Art. II. — Composés oxignés. . . . . 485

§ Ier. *Oxides*. . . . . 485

Généralités, 485. — 1°. Sous-oxide, 486. — 2°. Protoxide, 486. — 3°. Acide antimonieux, 487. — 4°. Acide antimonique, 487.

§ 2. *Sels*. . . . . 488

Sels de protoxide, 488. — Antimonites, 489. — Antimoniates de potasse, 489.

Art. III. — Composés sulfurés . . . . . 490

Sulfure. 1°. Protosulfure, caractères, oxide d'antimoine, litharge, alcalis, carbonates alcalins. flux noir, terres alcalines, nitre, sulfate de plomb, sulfures alcalins, sulfures métalliques, 490. — Sulfure hydraté, 492. — 2°. Deutosulfure, 493. — 3°. Persulfure, 493. — Kermès et soufre doré, composition, préparation, *voie sèche*, *voie humide*, 494. — Oxisulfures, 496. — Sulfates, 497.

Art. IV. — Composé phosphorés, arséniés et azotés. . . . 497

Phosphure, 497. — Arséniures, 497. — Arséniates, 498. — Nitrate, 498.

Art. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés . . 498

Chlorures, 1°. protochlorure, 498. — Poudre d'algaroth, 500. — 2°. Perchlorure, 500. — 3°. Deutochlorure, 500. — Hydro-chlorate de chlorure, 500. — Brômure, 501. — Iodure, 501. — Fluorure, 501.

Art. VI. — Composés carbonés . . . . . 501

Oxalate, 501. — Benzoate, 502. — Acétate, 502. — Tartrate, 502. — Émétique, 502.

Digitized by Google

Pages.

Art. vii. — Alliages . . . . . 502

Potassium, alliage fulminant, alliages doubles, 502. — Sodium, 504. — Autres métaux, 504.

Sect. ii. — Minéraux. . . . . 504

1°. Antimoine natif, 505. — 2°. Oxide, 505. — 3°. Acide antimonieux, 506. — 4°. Acide antimonique, 506. — 5°. Sulfure, 506. — 6°. Oxi-sulfure, 507. — 7°. Haidingérite, composition de six variétés, 507.

Sect. iii. — Produits d'arts. . . . . 509

1°., 2°. Sulfure fondu, scories, 509. — 3°. Régule, 510. — 4°. Sulfure grillé, 510. — 5°. Préparations pharmaceutiques, 510. — 6°. Alliages, 510.

Sect. iv. — Moyens d'essai. . . . . 510

Art. 1er. — Matières oxidées. . . . . 510

Réduction, influence du fer, influence des sulfures, influence du potassium, purification, 510.

Art. ii. — Matières sulfurées. . . . . 512

1°. Essai par le grillage, influence du fer, 512. — 2°. Essai par le fer, produit, inconvénient, 513. — 3°. Essai par le fer et les carbonates alcalins, 514. — 4°. Essai par le fer et les sulfates alcalins, 515. — 5°. Essai par l'oxide de fer et les carbonates alcalins, 516. — 6°. Essai par les scories de forges et les carbonates alcalins, 516. — Haidingérite, 517. — Essai par *voie humide*, 517.

CHAP. — XXI. — *De l'étain*.. . . . . 519

Section 1re. — Propriétés. . . . . 519

Art. 1er. — Métal. . . . . 519

Art. ii. — Composés oxigénés. . . . . 522

§ 1er. *Oxides*. . . . . 522

Généralités, 522. — 1°. Protoxide, 522. — 2°. Deutoxide, première modification, 523. — 3°. *Id.* deuxième modification, 524.

§ 2. *Sels*. . . . . 525

Sels de protoxide, 525. — Sels de deutoxide, 526. — Stannates, 526.

Art. iii. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 527

Sulfures. 1°. Protosulfure, 527. — 2°. Persulfure, 528. — 3°. Autre sulfure, 529. — Action de la litharge, du nitre, des alcalis, des sulfures alcalins et des sulfures métalliques sur le sulfure d'étain, 529. — Sulfate, 532. — Séléniure, 532.

Art. iv. — Composés phosphorés, arséniés et azotés.. . . 532

Phosphure, 532. — Phosphate, 532. — Arséniure, 532. — Arséniate, 533. Nitrates, 533.

Digitized by Google

Pages.

Art. v. — Composée chlorés, brômés et iodés . . . . . 533

Chlorure. 1°. Protochlorure, 2°. deutochlorure, 534. — Brômures. 1°. Protobrômure, 536. — 2°. Deutobrômure, 536. — Iodure, 536.

Art. vi. — Composés carbonés. . . . . 536

Carbure, carbonate, 536. — Oxalate, 536. — Acétates, 536. — Succinates, 536. — Tartrate, 536.

Art. vii. — Alliages . . . . . 537

Potassium, 537. — Chrôme, 537. —Tungstène, 537. — Molybdène, 538. —Urane, titane, 538. — Manganèse, 538. —Fer, 539. — Cobalt, 539. — Nickel, 540. — Cuivre, 540. — Antimoine, 540. — Zinc, 541. — Mercure, 542. — Plomb, 542.

Sect. ii. — Minéraux. . . . . 543

Oxide, composition de cinq variétés, 543.

Sect. iii. — Produits d'arts . . . . . 545

1°. Étain du commerce, composition de trois variétés, 546. — 2°. Alliages ferreux, composition de neuf variétés, 546. — 3°. Minerais, 548. — 4°. Scories, composition de six variétés, 549. — Remarque sur le traitement des minerais d'étain, 550.

Sect. iv. — Moyens d'essai. . . . . 552

Art. 1er. — Matières oxidées.. . . . . 552

Basse température, flux, influence du quarz, extraction de l'étain pur, 553. — Haute température, creusets de charbon, préparation mécanique, eau régale, fusion, flux alcalins et terreux, 554. — Expérience sur trois scories, 556.

Art. ii. — Étain du commerce et alliages.. . . . . 558

Alliages ferreux, 559. — Étain du commerce, 560. — Étain et zinc, 561. Étain et antimoine, 561. — Étain et plomb, 562.

CHAP. XXII. — *Du zinc*. . . . . 563

Section 1re. — Propriété . . . . . 563

Art. 1er. — Métal . . . . . 563

Art. ii. — Composés oxigénés . . . . . 566

§ 1er. *Oxide* . . . . . 567

§ 2 *Sels* . . . . . 567

Sels d'oxide, 567. — Zincates, 568.

Art. iii. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 568

Sulfures, caractères, oxides métalliques, carbonates alcalins, chaux, nitre, sulfures, 568. — Sulfate, 571. — Séléniure, 571. — Séléniate, 571.

Art. iv. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . . 571

Phosphure, 571. — Phosphate, 572. — Arséniure, 572. — Arséniate, 572. — Nitrate, 572.

Digitized by Google

Pages.

Art. v. — Composés chlorés, brômés et iodés . . . . . 572

Chlorure, 572. — Brômure, 573. — Iodure, 573.

Art. vi. — Composés carbonés. . . . . 573

Carbure, carbonates, 573. — Oxalate, 574. — Acétates, 575.

Art. vii. — Alliages. . . . . 575

Fer, 575. — Nickel, 575. — Plomb, 576. — Argent, 576.

Sect. ii. — Minéraux. . . . . 576

1°. Oxides terreux, 577. — 2°. Oxide manganésifère, 377. — 3°. Aluminate, 578. — 4°. Franklinite, 578. — 5°. Blende, composition de sept variétés, 578. — 6°. Oxi-sulfure, 581. — 7°. Sulfate, 581. — 8°. Séléniure, 581. — 9°. Silicate anhydre, 581. — 10°. Silicate hydreux, composition de sept variétés, 581. — 11°. Carbonate anhydre, composition de douze variétés, 583. — 12°. Hydro-carbonate, 585.

Sect. iii. — Produits d'arts. . . . . 586

1°. Zinc du commerce, composition de 3 variétés, 586. — 2°. Minerais calcinés et grillés, 588. — 3°. Résidu des minerais, composition de quatre variétés, 589. — 4°. Sublimés des fourneaux, composition de cinq variétés, 591.

Sect. iv. — Moyens d'essai. . . . . 593

Première classe, matières oxidées, distillation, dosage à une température moyenne, *id.* à une haute température; tableau des résultats, 593. — Exemples : 1°. Minerai d'Anglar. 2°. Franklinite, 598. — Deuxième classe, matières séléniées, température moyenne, haute température, 598. — Troisième classe, matières sulfurées, grillage, fusion, 599. — Préparation du laiton, 600. — Quatrième classe, alliages, *voie sèche, voie humide*, 600.

CHAP. XXIII. — *Du cadmium*. . . . . 603

Section 1re. — Propriétés. . . . . 604

Art. 1er. — Métal . . . . . 604

Art. ii. — Composés oxigénés . . . . . 605

§ 1er. *Oxides* . . . . . 605

§ 2. *Sels* . . . . . 606

Art. iii. — Composés sulfurés . . . . . 606

Sulfure, 607. — Sulfate, 607.

Art. iv. — Composés phosphorés et azotés. . . . . 608

Phosphure, 608. — Phosphates, 608. — Nitrate, 608.

Art. v. — Composés chlorés, brômés et iodés . . . . . 608

Chlorure, 608. — Brômure, 608. — Iodure, 609.

Art. vi. — Composés carbonés. . . . . 609

Carbonate, 609. — Oxalate, 609. — Acétate, 609. — Tartrate, 609.

Digitized by Google

Pages.

ART. VII. — Alliages. . . . . 609

Cuivre, 609. — Mercure, 609. — Platine, 610.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts. . . . . 610

Minéraux, 610. — Produits d'arts, 610.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation. . . . . 610

Moyens d'essai, 610. — Préparation, 611.

CHAP. XXIV. — *Du bismuth*. . . . . 612

SECTION Ire. — Propriétés. . . . . 612

ART. Ier. — Métal . . . . . 612

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 613

§ Ier. *Oxides* . . . . . 613

1°. Protoxide, 613. — 2°. Peroxide, 614.

§ 2. *Sels*. . . . . 615

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés. . . . . 616

Sulfure, 616. — Sulfates, 616. — Sulfite, 616. — Séléniure, 616.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 617

Phosphure, 617. — Phosphate, 617. — Arséniure, 617. — Arséniate, 617. Nitrates, 617.

ART. V. — Composés chlorés, brômés et iodés . . . . . 618

Chlorure, 618. — Oxi-chlorure, 618. — Brômure, 618. — Iodure, 618.

ART. VI. — Composés carbonés . . . . . 619

Carbonate, 619. — Oxalate, 619. — Acétate, 619. — Tartrate, 619.

ART. VII. — Composés métallique. . . . . 619

Chrômates, 619. — Tungstène, 620. — Manganèse, 620.

SECT. II ET III. — Minéraux et produits d'arts. . . . . 620

1°. Bismuth natif, 621. — 2°. Oxide, 621. — 3°. Sulfure, 621. — 4°. Sursulfure, 622. — 5°. Sulfure cuivreux, 622. — 6°. Sulfure plombo-cuivreux, 622. — 7°. Sulfure plombo-argentifère, 622. — 8°. Tellurure, 622. — 9°. Arséniure, 623. — 10°. Wismuth-blende, 623. — Produits d'arts, 624.

SECT. IV. — Moyens d'essai, préparation. . . . . 624

Moyens d'essai, 624. — Préparation, scorification, nitre, 624.

CHAP. XXV. — *Du mercure*. . . . . 626

SECTION Ire. — Propriétés. . . . . 626

ART. Ier. — Métal . . . . . 626

ART. II. — Composés oxigénés . . . . . 628

§ Ier. *Oxides*. . . . . 628

Digitized by Google

Pages.

§ 2. *Sels*. . . . . 630

Généralités, 630. — 1°. Sels de protoxide, 631. — 2°. Sels de deutoxide, 632.

Art. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 632

Sulfures. 1°. Protosulfure, 632. — 2°. Deutosulfure, 632. — Sulfates. 1°. Sulfate de protoxide, 635. — 2°. Sulfates de deutoxide, 635. — — Séléniure, 636. — Sélénites, 1°. de protoxide, 636; — 2°. de deutoxide, 636.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 637

Phosphure, 637. — Phosphates, 637. — Arséniure, 637. — Arséniate, 637. — Nitrates, 1°. de protoxide, 637; — 2°. de deutoxide, 638.

Art. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés . . 639

Chlorures. 1°. Protochlorure, 639. — 2°. Deutochlorure, 640. — 3°. Oxichlorure, 641. — 4°. Sulfo-chlorure, 642. — 5°. Ammonio-chlorure, 642. — 6°. Deutochlorure ammoniacal, 642. — Brômures. 1°. Protobrômure, 642. — 2°. Deutobrômure, 642. — Iodures. 1°. Protoiodures, 643. — 2°. Deutoiodure, 643. — 3°. Troisième iodure, 644. — Fluorures, 644.

Art. VI. — Composés carbonés. . . . . 644

Oxalate, 644. — Acétates, 644. — Succinate, 645. — Tartrate, 645.

Art. VII. — Composés carbo-azotés . . . . . 645

Cyanure, 645. — Prussiate ferrugineux, 646. — Fulminate, 646. — Ammoniure, 647.

Art. VIII. — Composés métalliques.. . . . . 647

Sels, 1°. Chrômate de protoxide, 647. — 2°. *Id.* de deutoxide, 647. — Alliages ou amalgames, généralités, 648. — Alcalis, terres, 648. Plomb, 648. — Bismuth, 648. — Étain, 649. — Divers métaux, 649.

Sect. II. — Minéraux. . . . . 649

1°. Mercure métallique, 650. — 2°. Sulfure, composition de minerais et de schlich d'Idria, 650. — 3°., 4°. Sulfures zincifères, 652. — 5°. Séléniure, 652. — 6°. Protochlorure, 653. — 7°. Iodure, 653.

Sect. III. — Produits d'arts. . . . . 653

1°. Mercure du commerce, 654. — Résidus des minerais d'Idria, 654. — 3°. Suies d'Idria et d'Almaden, 655. — 4°. Cinabre et vermillon, 656. — Oxide rouge, 656.

Sect. IV. — Moyens d'essai, préparation. . . . . 656

Moyens d'essai, 656. — Essai pour mercure, opération, flux, fer, flux noir, chaux, 657. — Essai pour sulfure, 658. — Essais en petit par le fer, l'or et l'étain, 659. — Préparation, 659. — Purification, quatre procédés, 660. — Nettoyage, 661.

Digitized by Google

Pages.

CHAP. XXVI. — *Du plomb* . . . . . 662

SECTION 1re. — Propriétés. . . . . 662

ART. 1er. Métal. . . . . 662

ART. II. — Composés oxigénés . . . . . 664

§ 1er. *Oxides*. . . . . 664

Généralités, 664. — 1°. Suboxide, 664. — 2°. Protoxide, caractères, gazolites, métaux, alcalis, terres alcalines, oxides, sulfures, sel ammoniac, 664. — 3°. Peroxide, 667. — 4°. Minium, composition de cinq variétés, 667.

§ 2. *Sels*. . . . . 668

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 669

Sulfure et sous-sulfure, caractères, grillage, action des métaux, 669. — Action des alcalis, purs ou mêlés de charbon et de nitre, 671. — Action des oxides métalliques, peroxide de manganèse, peroxide de fer, deutoxide de cuivre, protoxide de cuivre, litharge, oxide d'antimoine, 673. — Action des sulfures, du sulfate de plomb et du sel ammoniac, 675. — Composition, 676. — Sulfates, caractères, charbon, flux noir, métaux, sulfure, litharge, chlorure de plomb, sulfate de soude, composition, 676. — Sulfite, hyposulfite, 678. — Hyposulfate, 678. — Séléniures, caractères, action des séléniures alcalins, des alcalis, de la litharge, du nitre, du nitrate de plomb, du sel ammoniac, 678. — Séléniure d'oxide, 680. — Sélénite, 680. — Séléniate, 680.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 681

Phosphure, 681. — Phosphate, 681. — Arséniure, fer, alcalis, litharge, arséniate, 682. — Arséniate et arsénites, 683.

ART. V. — Composés chlorés, brômés et iodés . . . . . 683

Chlorure, 683. — Oxi-chlorure, 684. — Sulfo-chlorure, 685. — Brômure, 685. — Iodure, 685.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 686

Carbonate, 686. — Oxalates, 686. — Acétate neutre, 686. — Sous-acétate, 687. — Succinate, 687. — Tartrate, 687. — Prussiate, 687.

ART. VII. — Composés métalliques. . . . . 688

§ 1er. *Sels* . . . . . 688

Chrômates, généralités, 688. — 1°. Sel neutre, 688. — 2°. Sel basique, 689. — Molybdate, 689. — Tungstate, 690.

§ 2. *Alliages*. . . . . 690

Potassium et sodium, 690. — Chrôme, 690. — Molybdène, 690. — Tungstène, 691. — Manganèse, 691. — Cobalt et nickel, 691. — Antimoine, 692. — Étain, 692. — Zinc, 693. — Bismuth, 694. — Étain et bismuth, 694. — Mercure, 694.

SECT. II. — Minéraux. . . . . 695

Digitized by Google

Pages.

ART. 1er. — Minéraux oxigénés. . . . . 696

A. Massicot, 696. — B. Minium, 696. — C. Oxi-chlorure, 696. — D. Aluminate, 696.

ART. II. — Minéraux sulfurés, séléniés et tellurés. . . . . 697

A. Sulfure ou galène, 697. — B. Sulfures doubles, jamesonite et zinckénite, 698. — C. Sulfures multiples, 699. — D. Sulfates, simple et cuivreux, 699. — E. Séléniures, 1°. pur; 2°. cobaltique; 3°. cuivreux; 4°. mercuriel, composition de six variétés, 700. — F. Tellurures, 702.

ART. III. — Minéraux phosphorés et arséniés. . . . . 703

A. Chloro-phosphate, 703. — B. Chloro-arséniates, composition de quinze variétés de chloro-phosphate et arséniates, 705. — C. Arséniure, 707.

ART. IV. — Minéraux carbonés . . . . . 707

A. Carbonate, composition de cinq variétés, 707. — B. Sulfato-carbonate et sulfato-tricarbonate, 707. — C. Chloro-carbonate, 709.

ART. V. — Minéraux à acides métalliques . . . . . 710

A. Chrômates et sous-chrômate, 710. — B. Vanadate, 711. — C. Tungstate, 711. — D. Molybdate, 712.

SECT. III. — Produits d'arts. . . . . 712

1°. Alquifoux, composition de sept variétés, 714. — 2°. Schlichs, composition de sept variétés, 715. — 3°. Plombs d'œuvre, composition de douze variétés, 716. — 4°. Mattes, composition de quatorze variétés, 718. — 5°. Galène et mattes grillées, composition de sept variétés, 720. — 6°. Scories de fours à réverbère, composition de sept scories silicatées et de cinq scories sulfatées, 722. — 7°. Scories de fourneaux à manche, composition de dix-sept variétés, 727. — 8°. Scories de fourneaux écossais, composition de deux variétés, 730. — Action chimique des gangues dans le traitement métallurgique des minerais de plomb, quarz, sulfate de baryte, pyrite, blende; 9°. abstrichs et litharges, 10°. fond de coupelle, composition de neuf variétés, 741. — 11°. Fumées, composition de onze variétés, 744. —12°. Minium, 746.—13°. Céruse, 746.—14°. Sulfate de plomb, 746. 15°. Acétates, 747. — 16°. Chrômates, 747. — 17°. Cristal, composition de trois variétés, 747.

SECT. IV. — Moyens d'essai. . . . . 748

Généralités, 748. — première classe, matières non sulfurées, flux, creuset brasqué, flux, proportion de flux, opération, fin, grenailles, 750. — Métaux mélangés, 754. — Plomb restant dans les scories, 755.— deuxième classe, matières sulfurées, généralités, 756. — 1°. Essai après grillage, grillage, fusion, 757. — 2°. Fusion avec flux alcalin sans grillage, flux, opération, flux réductif, 759. — 3°. Fusion avec fer métallique, avantages, proportion de fer, opération, produit, perte, galènes impures, mattes, 759. — 4°. Fusion avec du carbonate de soude ou du flux noir et du fer, creusets de

Digitized by Google

Pages.

fer, 761. — 5°. Fusion avec du flux noir ou du carbonate de soude et de l'oxide de fer ou de l'oxide de zinc, ou de l'oxide de manganèse, 764. — 6°. Fusion avec flux noir et protosulfure de fer ou du sulfure de zinc, 765. — 7°. Fusion avec carbonate de soude et nitre, proportion de flux, avantages, 767. — Galènes antimoniales, carbonate de soude, fer, grillage et flux noir, nitre, 768. — 3e. classe, matières sulfatées, flux noir et fer, flux noir pur, 770. — Observations sur les essais de plomb, corrections, 771. — Essai par *voie humide*. 1°. Carbonate, phosphate et arséniate; 2°. galènes, 3°. schlichs, 4°. alquifoux, 5°. minerais pyriteux, 6°. produits divers, 7°. scories silicatées, 772.

CHAP. XXVII. — *De l'argent*. . . . . 775

SECTION 1re. — Propriétés. . . . . 775

ART. 1er. — Métal. . . . . 775

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 778

§ 1er. *Oxides* . . . . . 778

§ 2. *Sels*. . . . . 779

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 780

Sulfure, 780. — Sulfate, 781. — Sulfite, 782. — Hypolsulfite, 782. — Séléniures. 1°. Protoséléniure, 2°. deutoséléniure, 782. — Séléniate, 782. Sélénite, 783.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 783

Phosphure, 783. — Phosphate. 1°. Phosphate jaune, 2°. pyrophosphate, 783. — Arséniure, 784. — Arséniate, 785. — Arsénite, 785. — Azoture, 785. — Nitrate simple et ammoniacal. 786. — Hyponitrite, 787. — Fulminate, 787.

ART. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés . . 788

Chlorure, 788. — Chlorate, 791. — Brômure, 791. — Brômate, 791. — Iodure, 791. — Iodate, 792. — Fluorures, 792. — Fluosilicate, 792.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 792

Carbonate, 792. — Oxalate, 792. — Acétate, 792. — Succinate, 792. Benzoate, 792.

ART. VII. — Composés métalliques. . . . . 792

§ 1er. *Sels* . . . . . 792

Chrômate simple et ammoniacal, 792.

§ 2. *Alliages*. . . . . 793

Chrôme, 793. — Tungstène, 793. — Molybdène, 794. — Manganèse, 794. — Fer, 794. — Cobalt, 794. — Nickel, 795 — Cuivre, titre, grillage, couleur, argenture, plaqué, 796. — Antimoine, 798. — Étain, 798. — Zinc, 798. — Bismuth, 799. — Plomb, 799. — Mercure, 799. — Or, 800. — Platine, 800.

SECT. II. — Minéraux. . . . . 801

Digitized by Google

Pages.

Art. I et II. — Argent natif sulfuré, sélénié et telluré . . 802

A. Argent natif, 802. — B. Sulfure, 802. — C. Sulfures doubles. 1°. Sulfure cuivreux, 2°. sulfure antimonial, 3°. sulfure arsenical, composition de quatre variétés, 803. — D. Sulfures multiples. 1°. Sulfures non plombeux, composition de quatre variétés, 805. — 2°. Sulfures plombeux, 806. — 3°. Sulfure plombeux bismuthique, 806. — E. Séléniures, 1°. simple, 2°. cuivreux, 807. — F. Tellurure, 807.

Art. III, IV et V. — Minéraux arséniatés, carbonatés, chlorés et iodés . . . . . 808

A. Arséniate, 808 — B. Carbonate, 808. — C. Chlorure, composition de trois variétés, 809. — D. Iodure, 811.

Art. VI. — Alliages. . . . . 812

A. Antimoniures, composition de deux espèces, 812. — B. Amalgame, 812.

Sect. III. — Produits d'arts. . . . . 813

Amalgamation, composition du minerai de Freyberg, des boues et de l'eau d'amalgamation, de l'amalgame et de l'argent distillé, 813. — Scories, provenant de la poudre des matières d'argent, scories tournées, emploi du sulfate de cuivre, 816.

Sect. IV. — Moyens d'essai. . . . . 820

Généralités. Expression du titre des matières argentifères, rapport des onces, gros et grains avec les fractions décimales, rapports des deniers et vingt-quatrièmes avec les fractions décimales, 820.

Art. Ier. — Matières qui ne peuvent pas être coupellées directement. . . . . 823

§ 1er. *Fusion avec du flux noir.* . . . . . 823

Grillage, litharge, réductif, fondant, flux noir, potasse, borax, mélange des essayeurs, méthode de Schlutter, 823.

§ 2. *Fusion avec réactifs oxidans.* . . . . . 826

Litharge, 826. — Nitre et plomb, exemples, sulfure d'antimoine, 827. — Nitre, pyrites aurifères, 829.

§ 3. *Scorification.* . . . . . 830

Scorification, opération, avantages, particularité, 830. — Plomb et borax, proportion de plomb, exemple, plomb et étain, speiss de nickel, 834.

§ 4. *Amalgamation.* . . . . . 836

Art. II. — Matières qui peuvent être immédiatement soumises à la coupellation. . . . . 839

Généralités, coupelles, opération, éclair, boutons rochés, refroidissement, température, instrumens, courant d'air, essais noyés, résidu, caractères d'un bon essai, pesée, témoin, 839. — Perte d'argent, volatilisation, infiltration, quotité de la perte, expériences, 844. — Prise d'essai, grandeur des coupelles, aspect des coupelles, 847. — Coupellation au bismuth, inconvéniens, caractères, 848. — Argent et plomb, 850.

Digitized by Google

— Argent et cuivre, proportion de plomb, tableau, proportion de cuivre entraînée, tableau, perte d'argent, tableau, 850. — Sulfure d'argent, 854. — Galène, coupellation immédiate, 854. — Séléniure d'argent, 857. — Sulfure de cuivre, 857. — Argent gris, cuivre gris, 857. Chlorure, 858.

Pages.

ART. III. — Essai des alliages de cuivre, d'or et d'argent par la *voie humide* . . . . . 859

Avantages, bases du procédé, dissolution titrée, 859. — Mesure des poids, opération, dissolution décime de sel marin et d'argent, 860. — Mesure en volume, pipette, opération, correction relative à la température, influence des métaux étrangers, 862.

CHAP. XXVIII. — *De l'or*. . . . . 867

SECTION Ire. — Propriétés. . . . . 867

ART. Ier. — Métal. . . . . 867

ART. II. — Composés oxigénés . . . . . 871

§ Ier. *Oxides*. . . . . 871

1°. Protoxide, 871. — 2°. Peroxide, 872. — 3°. Oxide intermédiaire, 873.

§ 2. *Sels*. . . . . 873

Aurates de potasse, de soude, de baryte, de magnésie, 873. — Pourpre de Cassius, 874.

ART. III. — Composés sulfurés et séléniés . . . . . 877

Sulfures. 1°. Protosulfure, 877. — 2°. Deutosulfure, 877. — Tellurures, 877.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés. . . . 876

Phosphure, 878. — Arséniure, 878. — Or fulminant, de première et de seconde espèce, 878.

ART. V. — Composés chlorés, brômés et iodés . . . . . 879

Chlorures. 1°. Protochlorure, 879. — 2°. Perchlorure, 880. — Hydrochlorate de chlorure, 881. — Chlorure d'or et alcalis, et terres alcalines et oxides métalliques, et ammoniaque et carbonate, et sels d'argent, et nitrate de plomb, nitrate de mercure et autres corps, 881. — Chlorure d'or potassique, 884. — *Id.* iodique, 884. — *Id.* barytique, 885. — *Id.* strontique, 885. — *Id.* calcique, 885. — *Id.* magnésique, 885. — *Id.* métallique, 885. — Brômure, 885. — Iodure, 885.

ART. V. — Alliages. . . . . 886

Manganèse, 886. — Fer, 886. — Cobalt, 887. — Nickel, 887. — Cuivre, 887. — Antimoine, 888. — Étain, 888. — Zinc, 888. — Bismuth, 888. — Mercure, 888. — Plomb, 889. — Argent, alliages atomiques, 889. — Argent et cuivre, 889. — Platine, 889. — Platine et argent, 889. — Platine, argent, cuivre, 891. — Palladium, 891. — Rhodium, 891. — Iridium, 891. — Osmium, 891.

Digitized by Google

Pages.

SECT. II ET III.. — Minéraux et produits d'arts..... 891

Généralités, 891. — 1°. Or natif pur et argentifère, composition de trente-deux variétés, 893. — 2°. Alliage d'or et de rhodium, 897. — 3°. Or graphique, 897. — 4°. Tellurure feuilleté, 898. — 5°. Tellurure sulfo-plombifère, 898.

SECT. IV. — Moyens d'essai..... 900

ART. 1er. — Matières aurifères qui ne passent pas à la coupellation.. . . . . 890

Méthode générale, 900. — Minéraux tellurés, 901. — Flux noir, litharge, nitre, 902. — Sel ammoniac, chlorure de plomb, pyrites, sulfures alcalins, acide nitrique, 904. — Grillage et lavage, 905. — Or allié avec du fer, de l'étain, du zinc, du bronze ou du laiton; litharge, nitre, sulfures alcalins, 905. — Soufre et cuivre, *voie humide*, sulfure d'antimoine, 906.— Or et antimoine, nitre, grillage, purification, 907. — Amalgamation, 908.

ART. II. — Matières aurifères qui peuvent être immédiatement soumises à la coupellation. . . . . 909

Or et plomb, 910. — Or et cuivre, proportion de plomb, 909. — Traitement en grand, 910. — Essai à la pierre de touche, 911. — Or, argent, platine et cuivre, 912.

ART. III. — Or allié avec l'argent ou avec le platine . . . 914

Or et argent, 914. — Essai par l'acide nitrique, inquartation, opération, emploi de l'acide, surcharge, 915. — Traitement en grand, 917. —Essai des minerais, 917. —Essai par la liqueur titrée de sel marin, 917. —Essai par l'eau régale, méthode de M. G. Rose, 918.—Essai par l'acide sulfurique, traitement en grand, coupellation, poussée, dissolution, extraction du sulfate de cuivre, grillage des alliages, 918. — Départ par *voie sèche*. 1°. Départ concentré, 921. — 2°. Départ sec, 922. — Titre des alliages d'or, rapport des trente-deuxièmes et des karats aux fractions décimales, 923.

CHAP. XXIX ET DERNIER. — *Du platine, du palladium, du rhodium, de l'iridium et de l'osmium.* 927

PLATINE.. . . . . 927

SECTION 1re. — Propriétés..... 927

ART. 1er. — Métal.. . . . . 927

Découverte, platine forgé, platine en éponge, platine en poudre, etc., 927

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 929

§ 1er. *Oxides*.. . . . . 929

1°. Protoxide, 929. — 2°. Deutoxide, 929. — 3°. Oxide intermédiaire, 930.

Digitized by Google

Pages.

§ 2. *Sels* . . . . . 930

Sels de protoxides, 930. — Sels de deutoxide, 930. — Platinates de potasse, 931. — *Id.* de soude, 932.

Art. III. — Composés sulfurés . . . . . 932

1°. Protosulfure, 932. — 2°. Deutosulfure, 932. — Expériences sur les sulfures, 933. — Sulfates, 934.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés . . . 935

Phosphures, 935. — Arséniures, 935. — Platine fulminant, 935. — Nitrates, 936.

Art. V. — Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés. . . 936

Chlorures, généralités, 936. — 1°. Protochlorure, 937. — *Id.* potassique, 938. — 3°. deutochlorure, 938. — Chloro-platinates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane, de chaux et de manganèse, 939. — *Id.* de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc, de cadmium, 941. — Brômure, 941. — Iodures. 1°. Protoiodure, 942. — 2°. Deutoiodure, 942. — Iodo-platinates, de potasse, de soude et d'ammoniaque, 942. — Fluorure et fluo-platinate, 942.

Art. VI. — Composés carbonés, borés et silicés. . . . . 943

Carbure, carbonate, 943. — Oxalate, 943. — Borure, 943. — Siliciure, 943. — Hydrure, 943.

Art. VII. — Alliages . . . . . 944

Potassium, 944. — Molybdène, tungstène, 944. — Fer, 944. — Cobalt, 944. — Nickel, 944. — Cuivre, 944. — Antimoine, 945. — Étain, 945. — Zinc, 945. — Bismuth, 946. — Mercure, 946. — Plomb, 946. — Argent, 946. — Or, 946. — Iridium, 946.

PALLADIUM. . . . . 947

Art. 1er. — Métal . . . . . 947

Art. II. — Composés oxigénés. . . . . 948

§ 1er. *Oxides*. . . . . 948

1°. Protoxide, 948. — 2°. Peroxide, 948.

§ 2. *Sels*. . . . . 949

Art. III. — Composés sulfurés. . . . . 951

Sulfure. 1°. Protosulfure, 950. — Autres sulfures, 950. — Sulfates, 950.

Art. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés. . . . 951

Phosphure, 951. — Arséniure, 951. — nitrates, 951.

Art. V. — Composés chlorés . . . . . 951

1°. Protochlorure, 952. — *Id.* potassique, sodique et ammonique, 952. — *Id.* barytique, calcique, magnésique, nickélique, zincique, cadmique, 953. — 2°. Perchlorure, 953. — *Id.* potassique, sodique et ammonique, 954.

Art. VI. — Composés carbonés . . . . . 953

Carbure, 955. — Cyanure, 955.

Digitized by Google

Pages.

ART. VII. — Alliages. . . . . 955

Fer, étain, 955. — Cuivre, 955. — bismuth, 955. — Mercure, 955. — Plomb, 955. — Argent, 956. — Or et platine, 956.

RHODIUM . . . . . 956

ART. Ier. — Métal. . . . . 956

ART. II. — Composés oxigénés . . . . . 957

§ Ier. *Oxides* . . . . . 957

1°. Protoxide, 957. — Peroxide, 957. — 3°. Autre oxide, 958. — 4°. Autre oxide, 958. — 5°. Autre oxide, 958.

§ 2. *Sels* . . . . . 959

ART. III. — Composés sulfurés. . . . . 959

1°. Protosulfure, 959. — 2°. Autres sulfures, 959. — Sulfates, 1°, simple, 959. — 2°. *Id.* potassique, 960.

ART. IV. — Composés phosphorés, arséniés et azotés. . . . 961

Phosphures, arséniure, 961. — Nitrate, 961.

ART. — V. — Composés chlorés. . . . . 961

1°. Protochlorure, 961. — 2°. Perchlorure, 961. — *Id.* potassique, 962. — *Id.* sodique, 962. — *Id.* ammonique, 962.

ART. VI. — Alliages. . . . . 963

Cuivre, bismuth, plomb, mercure, 963.

IRIDIUM. . . . . 963

ART. Ier. — Métal . . . . . 963

ART. II. — Composés oxigénés. . . . . 964

§ Ier. *Oxides*. . . . . 964

1°. Protoxide, 964. — 2°. Deutoxide, 965. — 3°. Tritoxide, 965. — 4°. Peroxide, 965. — Oxide bleu, 966.

§ 3. *Sels* . . . . . 966

ART. III. — Composés sulfurés. . . . . 967

ART. IV. — Composés phosphorés. . . . . 968

ART. V. — Composés chlorés. . . . . 968

1°. Protochlorure, 968. — 2°. Deutochlorure, 968. — 3°. Tritochlorure simple, potassique et sodique, 969. — 4°. Perchlorure, simple, potassique, 969.

ART. VI. — Composés carbonés. . . . . 970

Carbure, 970.

ART. VII. — Alliages. . . . . 970

Cuivre, 971. — Étain, 971. — Plomb, 971. — Argent, 971.



Digitized by Google

Pages.

OSMIUM . . . . . 971

Art. 1er. — Métal. . . . . 971

Art. ii. — Composés oxigénés . . . . . 973

§ 1er. *Oxides* . . . . . 973

1°. Protoxide, 973. — 2°. Deutoxide, 973. — 3°. Tritoxide, 974. — 4°. Acide osmique, 974. — 5°. et 6°. oxides intermédiaires, 976.

Art. iii. — Composés sulfurés . . . . . 975

Sulfure, protosulfure, 977. — Persulfure, 977. — Sulfates de protoxide, de peroxide et d'oxide bleu, 978.

Art. iv. — Composés phosphorés. . . . . 979

Art. v. — Composés chlorés. . . . . 979

Protochlorure et tritochlorure simples et doubles, 979.

Art. vi. — Alliages. . . . . 980

Sect. ii et iii. — Minéraux de platine, de palladium, etc. . . . . 980

Gisemens, 981. — localités, 981. — Mélanges, 981. — Grains de platine, 981. — Osmiure d'iridium, 981. — Palladium, 983. — Rhodium, 983. — Composition de quatre minerais, 983.

Sect. iv. — Moyens d'essai, analyse, préparation. . . . 984

Art. 1er. — Essai des minerais et des alliages de platine, etc. . 984

Minerais. Minerai de Nischné-Tagilsk et cuivre, 984. — *Id.* et argent, 995. — Osmiure d'iridium et divers métaux, 985. — Platine et métaux oxidables, coupellation, 985. — Platine, argent et cuivre, coupellation, 986. — Platine et argent, coupellation, départ par l'acide sulfurique, 987. — Platine et or, eau régale, acide nitrique, 988. — Platine, or et argent, dosage de l'argent par l'acide sulfurique, dosage de l'or par l'acide nitrique, 989. — Platine, or, argent et cuivre, eau régale, 990. — Palladium et or, coupellation, départ, 990. — Rhodium et or, eau régale, 990.

Art. ii. — Analyse des minerais de platine . . . . . 991

Traitement par le sulfate acide de potasse et le chlorure de sodium, 991. — Purification du minerai, aimant, soufflet, calcination, acide muriatique, eau régale, procédé de M. Arkipoff, triage, 991. — Traitement par l'eau régale, 992. — Dissolution muriatique, procédé de Vauquelin, procédé de Wollaston, procédé de Berzelius, 993.

Art. iii. — Analyse et essai de l'osmiure d'iridium. . . . 997

Purification, 997. — Traitement par le nitre, traitement de la masse saline, 1°. par l'eau régale; 2°. par l'acide muriatique; 3°. par l'acide

Digitized by Google

nitrique; liqueurs osmiques, 998. — Traitement par les sulfures alcalins, distillation avec le sulfate acide de mercure, réduction de l'osmium et de l'iridium, 1000. — Purification du minerai, 1°. par le cuivre, le plomb et l'argent à une haute température; 2°. par le plomb à une basse température; 3°. par la litharge, 1001.

Pages.

ART. IV. — Préparation du platine, etc. . . . . 1003

Platine, réduction des chlorures, agglomération, procédé ordinaire, procédé de Wollaston, 1004. — Traitement du minerai par l'arsenic, 1005. — Palladium, 1006. — Rhodium, 1007. — Iridium, 1007. — Osmium, ammoniaque, mercure, agglomération, 1007.

FIN DE LA TABLE DU SECOND VOLUME.

Digitized by Google

# ERRATA.

| Pages. | lig. | |
|---|---|---|
| 3 | 26 | chômique, *lisez* chrômique |
| 5 | 18 | l'oxide du chrôme, *lisez* l'oxide de chrôme |
| 24 | 16 | est en enduit, *lisez* est enduit |
| 29 | 5 | en remontant, que, *lisez* qui |
| 30 | 27 | sulfo-aanadites, *lisez* sulfo-vanadites |
| 31 | 22 | soluble, *lisez* solubles |
| 53 | 1 | elle absorbe, *lisez* la dissolution aqueuse absorbe |
| 72 | 13 | Acfwedson, *lisez* Arfwedson |
| 81 | 18, | et page 82, lignes 4 et 30, Jobachimsthal, *lisez* Joachimsthal |
| 86 | 16 | fasse, *lisez* fait |
| 92 | 11 | tantale, *lisez* tantalate |
| 111 | 2 | en remontant, craïonite, *lisez* craitonite |
| 113 | 14 | en remontant, craisonite, *lisez* craitonite |
| 121 | 13 | alcalis, *lisez* alcali |
| 122 | 20, | et ligne 1 en remontant, rhutile, *lisez* ruthile |
| 127 | 30 et 31 | or mutif, *lisez* or mussif |
| 149 | 3 | en remontant, du baryte, *lisez* de baryte |
| 151 | 32 | protoxide de magnésie, *lisez* protoxide de manganèse |
| 162 | 3 | en remontant, le rendre, *lisez* être |
| 163 | 12 | Schlakenvald, *lisez* Schlackenwald ; et M. Karsten, *lisez* M. Kersten |
| 163 | 3 | en remontant, manganénique, *lisez* manganique |
| 164 | 3 | la manganèse, *lisez* le manganèse |
| 168 | 17 | kiesel mangan, *lisez* kiesel mangan |
| 172 | 19 | Schlakenwald, *lisez* Schlackenwald |
| 177 | 4 | en remontant, M. Halstrum, *lisez* M. Halstrôm |
| 190 | 22 | les sulfures $Fe\ S^2$, *lisez* les sulfures $Fe^8\ S$, |
| 197 | 16 | et les $\frac{1}{4}$, *lisez* et les $\frac{3}{4}$ |
| 202 | 23 | $F^3\ P^5$, *lisez* $F^3\ P^5$ |
| 205 | 4 | $P^3\ A^5$, *lisez* $F^3\ A^5$ |
| 207 | 25 | le protobrôme, *lisez* protobrômure |
| 211 | 17 | M. Dobmeiner, *lisez* M. Dœbereiner |
| 239 | 7 | en remontant, prismes hexagones, *lisez* prismes hexagonaux |
| 240 | 3 | en remontant, chaud, *lisez* chaux |
| 243 | 7 | qu'elles, *lisez* qui les |
| 244 | 14 | de, *lisez* du |
| 248 | 10 | siberner, *lisez* silberner |
| 252 | 8 | rhotoffite, *lisez* rothoffite |
| 257 | 1 | maillat, brun, *lisez* maillat brun |
| 261 | 30 | chômites de fer, *lisez* chrômites de fer |
| 264 | 20 | *manganèse tantalité*, lisez *manganèse*. (*tantalite*) |
| 270 | 23 | titanate, *lisez* titane |
| 270 | 3 | en remontant, finiries, *lisez* fineries |
| 281 | 17 | M. Guenyvreau, *lisez* M. Guenyveau |
| 289 | 10 | M. Mitscherchich, *lisez* M. Mitscherlich |
| 311 | 3 | en remontant, speudomorphique, *lisez* pseudomorphique |
| 333 | 7 | en remontant, balles, *lisez* bulles |
| 336 | 3 | en remontant, ou moins, *lisez* au moins |
| 345 | 23 | potassité, *lisez* polarité |
| 357 | 21 | Garitz, *lisez* Gôrlitz |

Digitized by Google

| Pages. | lig. | |
|---|---|---|
| 367 | 6 | M. Licbig, *lisez* Liebig |
| 369 | 1 | de, *lisez* du |
| 380 | 12 | en remontant, oxaèdre, *lisez* octaèdre |
| 383 | 1 | en remontant, hydro-chlorique, *lisez* hydro-fluorique |
| 388 | 14 | en remontant, *Landseron*, lisez *Landskrone* |
| 405 | 14 | caustique, *lisez* caustiques |
| 405 | 15 | alcalins, *lisez* alcalis |
| 412 | 5 | carbonate, *lisez* arséniate |
| 415 | 22 | les deux sels, *lisez* les sels |
| 415 | 23 | peroxide, *lisez* protoxide |
| 422 | 19 | l'importation, *lisez* l'exportation |
| 434 | 16 | en remontant Ću, *lisez* Ću |
| 484 | 20 | l'essai, *lisez* l'excès |
| 489 | 17 | l'oxide, *lisez* l'excès |
| 499 | 22 | l'oxide muriatique, *lisez* l'acide muriatique |
| 501 | 6 | en remontant, moins, *lisez* plus |
| 501 | 5 | en remontant, plus, *lisez* moins |
| 502 | 11 | les alcalins, *lisez* les alcalis |
| 503 | 16 | l'*antimanium*, lisez l'*antimoniure* |
| 527 | 10 | en remontant, stannates nus, *lisez* stannates |
| 528 | 22 | *or musif*, lisez *or mussif* |
| 541 | 13 | et tandis que le, *lisez* et le |
| 585 | 4 | en remontant, Bleybeg, *lisez* Bleyberg. |
| 603 | 11 | cuiere, *lisez* cuivre |
| 605 | 12 | facilement, *lisez* faiblement |
| 610 | 14 | la blende de Przibran en Hongrie, et la blende brune rayonnée de Bohème, *lisez* les blendes brunes rayonnées de Przibram en Bohème |
| 612 | 14 | M. Chandet, *lisez* M. Chaudet |
| 617 | 2 | *phosphure*, lisez *phosphore* |
| 619 | 4 | en remontant, de nitrate, de bismuth, *lisez* de nitrate de bismuth |
| 622 | 17 | en remontant, nickel², *lisez* nickel? |
| —— | 15 | en remontant, tellure², *lisez* tellure? |
| —— | 9 | en remontant, grunstein, *lisez* trachyte |
| —— | | même ligne, (Deutch Pilsen), *lisez* (Deutsch-Pilsen) |
| 632 | 10 | en remontant, M. Guibourg, *lisez* M Guibourt |
| 637 | 7 | du sulfure de mercure, *lisez* du phosphate de mercure |
| 600 | 1 | mercure, coulant, *lisez* mercure coulant |
| 652 | 26 | peu, *lisez* un peu |
| 652 | 7 | en remontant, chlore pourri, *lisez* chou pourri |
| 657 | 16 | en coupe, *lisez* on coupe |
| 685 | 7 | de baryte de chaux, *lisez* de baryte, de chaux |
| 699 | 25 | wismuthguttigerz, *lisez* wismuthgültigerz |
| 705 | 18 | chaux et flux, *lisez* chaux et fluor |
| 713 | 3 | molybdate, *lisez* molybdaté. |
| 713 | 13 | chômique, *lisez* chrômique |
| 714 | 3 | en remontant, variété désignée sous le nom de *erzvin-meinerhagen*, lisez variété de *meinezh agen* |

Digitized by Google

| Pages. | lig. | |
|---|---|---|
| 736 | 2 | en remontant, s'emdare, *lisez* s'empare |
| 745 | 7 | d'*Hutermuld*, lisez d'*Untermulde* |
| 751 | 15 et 16, | on ramène, *lisez* ou ramené |
| 752 | 13 | découvant, *lisez* découvrant |
| 762 | 11 | soude. at. *lisez* soude et |
| 782 | 10 | octogones, *lisez* octogonaux |
| 794 | 6 | en remontant, d'ont, *lisez* n'ont |
| 797 | 10 | en remontant, sel de verre, *lisez* fiel de verre |
| 802 | 11 | zeichstein, *lisez* zechstein |
| 804 | 1 | *roschgevachs*, lisez *roschgewächs* |
| 804 | lignes 2, 5, 29, | et page 805, ligne 9, sprodglanzerz, *lisez* sprödglaserz |
| 805 | 7 | d'*Aannaborg*, lisez d'*Annaberg* |
| 806 | 2 | et ligne 6, Falherz, *lisez* Fahlerz |
| 806 | 19 | d'Himmerfurt, *lisez* d'Himmelfürst |
| 847 | 7 | *de* $\frac{1}{5}$, *lisez* de $\frac{1}{2}$ |
| 855 | 10 | effectue, *lisez* opère |
| 870 | 13 | chrômure, *lisez* chlorure |
| 877 | 10 | en remontant, M. *Obekampf*, lisez M. *Oberkampf* |
| 878 | 13 | phophore, *lisez* phosphore |
| 905 | 13 | en remontant, gratte-boëssc, *lisez* gratte-brosse |
| 914 | 1 | supprimez *ou avec le platine* |
| 927 | 7 | M. Zeise, *lisez* M. Zeise. |
| 936 | 17 | ammoniac, *lisez* ammoniaque |
| 941 | 9 | en remontant, d'une jaune, *lisez* d'un jaune |
| 942 | 24 | sodo-platinates, *lisez* iodo-platinates |
| 943 | 23 | pretoxide, *lisez* protoxide |

Digitized by Google

# TRAITÉ
# DES ESSAIS
## PAR LA VOIE SÈCHE.

## CHAPITRE VII.

### DU CHRÔME.

### SECTION PREMIÈRE.

*Propriétés.*

ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Le *chrôme* a été découvert en 1797 par M. Vauquelin. — Il est d'un gris de platine mat, susceptible de prendre le poli par le frottement, et très dur. — Sa pesanteur spécifique n'est que de 5,90. — Il est infusible : on n'a pu l'obtenir jusqu'à présent qu'en masses poreuses et friables, composées de très petits grains cristallins. Caractères.

On lui connaît trois degrés d'oxidation. — A la température ordinaire il ne s'altère pas à l'air, mais à la chaleur rouge il se convertit peu à peu en oxide vert. — Il ne décompose pas l'eau. — Il est inattaquable par les acides, excepté par l'acide nitrique concentré et par l'eau régale ; encore ces acides ne le dissolvent-ils que difficilement et très lentement. Il se dissout dans l'acide hydro-fluorique avec dégagement de gaz hydrogène, surtout à l'aide de la chaleur. — Les alcalis fixes, leurs carbonates et leurs nitrates, l'attaquent par la *voie sèche*, et le convertissent en acide chrômique. — On peut le combiner avec le soufre, mais non pas directement. — Lorsqu'on fait passer Oxidans. Gazolites.



Digitized by Google

du chlore sur du chrôme métallique, il se dégage du perchlorure gazeux mêlé de chlore, et il reste une masse rouge peu ou point volatile. — Le chrôme peut former des alliages avec un grand nombre de métaux.

Métaux.

Préparation.

Pour préparer le chrôme métallique, il faut broyer du protoxide bien pur avec 0,11 de charbon de bois calciné, et le chauffer dans un creuset brasqué, à la plus haute chaleur d'un fourneau d'essai.

Le poids de l'atome du chrôme est de 351,819 *Cr*.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1er. — Oxides.

Caractères.

1°. Le *protoxide de chrôme* est d'un beau vert d'herbe : sa nuance est d'autant plus claire qu'il a été chauffé plus fortement. Il est ordinairement grenu et mat, mais il se présente quelquefois sous la forme de paillettes d'un vert sombre, très éclatantes. — Lorsqu'on le chauffe très fortement dans un creuset brasqué, il se fond en un culot compacte, grisâtre, dont la poussière est verte, et qui est enveloppé d'une pellicule métallique cristalline. — Le charbon le réduit quand il est intimement mélangé avec lui, et à l'aide d'une chaleur très élevée et long-temps continuée; mais il ne le réduit pas par cémentation. — Son *hydrate* est d'un vert grisâtre; lorsqu'on le chauffe il perd son eau, et devient un moment incandescent; le soufre le convertit en sulfure à l'aide de la chaleur, mais il ne produit pas le même effet sur l'oxide calciné.

Charbon.

Acides.

L'oxide calciné est inattaquable par les acides, excepté par l'acide sulfurique concentré et bouillant, qui en dissout une petite quantité. L'hydrate est au contraire soluble dans les acides les plus faibles; mais il ne se dissout qu'en très petite quantité dans l'acide sulfureux. — Les alcalis n'attaquent pas l'oxide par *voie humide*, mais par *voie sèche* ils le convertissent en acide au contact de l'air; les terres alcalines et même les terres produisent le même effet. L'hydrate est soluble dans les alcalis caustiques à froid, et il colore les dissolutions en vert, mais il s'en sé-

Digitized by Google

pare en totalité par l'ébullition. L'oxide de chrôme peut se combiner avec la plupart des oxides, et jouer le rôle d'un acide faible. — Il est insoluble dans les sulfures alcalins. — Il n'éprouve aucune altération de la part du sel ammoniac par *voie sèche*.

L'oxide de chrôme ne se combine pas très facilement avec les flux vitreux, et souvent il reste disséminé dans les verres en grains pulvérulens. — Avec le borax il fond difficilement, et donne un verre d'un beau vert-émeraude dont on peut faire disparaître presque entièrement la couleur sur le fil de platine, à la flamme extérieure. — Il se fond beaucoup plus aisément avec le sel de phosphore, auquel il communique une belle couleur verte très intense, tant à la flamme intérieure qu'à la flamme extérieure. Flux.

Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme..... | 0,7011 | — | 100 | $\dot{G}r$ |
| Oxigène..... | 0,2989 | — | 42,64 | |

100 d'oxide peuvent produire 130 d'acide chrômique. On en fait usage pour colorer les émaux, peindre les papiers de tenture, etc. — On le prépare de plusieurs manières qui seront exposées dans la section IV. Préparation.

2°. Le *deutoxide de chrôme* est d'un brun foncé. — La chaleur rouge le change en protoxide. — L'eau le décompose, surtout à chaud; lorsqu'on emploie ce liquide en quantité suffisante, il reste du protoxide pur, selon M. Maus, et la liqueur contient de l'acide chômique. — L'acide muriatique le dissout avec dégagement de chlore. — La potasse le dissout complètement à froid; mais en faisant bouillir la dissolution, il s'en précipite du protoxide, et il n'y reste que de l'acide chrômique. Selon M. Maus, cet oxide est composé de : Caractères. Compositions.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme..... | 0,584 | — | 100 | $\ddot{\dot{G}}r$ |
| Oxigène..... | 0,416 | — | 71,06 | |

et l'on doit le regarder comme un chrômate de protoxide de chrôme, formé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de chrôme.. | 0,2779 | — | 1 at |
| Acide chrômique..... | 0,7221 | — | 4 |

Digitized by Google

Préparation. On peut l'obtenir, 1°. en faisant digérer de l'acide chrômique ou du bichrômate de potasse sur de l'hydrate ou sur du carbonate de chrôme; 2°. selon M. Maus, en mêlant du chlorure de chrôme avec une dissolution de chrômate de potasse, etc.

Caractères. 3°. L'*acide chrômique* est d'un beau rouge de rubis; il a une saveur fortement acide, caustique et styptique. — Il est très soluble dans l'eau : sa dissolution évaporée dans le vide à la température ordinaire, se prend en croûtes brunâtres non cristallines, anhydres, très déliquescentes. La lumière l'altère peu à peu. — Il est aisément décomposé par la chaleur, qui en dégage de l'oxigène avec production de lumière, et le convertit en protoxide. — Il est ramené si facilement à cet état par les corps combustibles, que lorsqu'on expose à la lumière solaire un linge imbibé de sa dissolution, ce linge se colore promptement en vert; c'est donc un corps très oxidant. — Il se dissout dans l'alcool; mais sa dissolution, d'abord rouge, devient bientôt verte, et il s'en précipite du protoxide. — Le fer, le zinc, l'étain, etc., le changent en protoxide par la *voie humide* et par la *voie sèche*. — L'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en protoxide; mais l'acide étendu se combine avec lui sans le décomposer; la combinaison contient 1 atome de chaque acide; elle cristallise par évaporation lente, en petits prismes quadrangulaires d'un rouge foncé, et déliquescens : ces cristaux sont solubles dans l'alcool, mais pour peu que ce réactif soit concentré, il se développe une réaction qui peut être suivie d'explosion, et de laquelle il résulte de l'éther et du protoxide. — L'acide sulfureux, employé en certaine proportion, convertit l'acide chrômique en sulfate de deutoxide; mais employé en excès, il le change en un mélange de sulfate et d'hyposulfate de protoxide. — L'hydrogène sulfuré, l'acide muriatique, etc., le ramènent à l'état d'oxide vert. — L'acide acétique ne le réduit pas.

Combustibles. Alcool. Acides.

Bases. L'acide chrômique est le plus puissant de tous les acides métalliques; il se combine avec toutes les bases; mais celles qui sont avides d'oxigène, telles que le protoxide de fer,

Digitized by Google

le protoxide d'étain, etc., le changent en protoxide.—Il dissout l'hydrate de protoxide, et produit avec cet hydrate une dissolution rouge incristallisable, de laquelle les alcalis précipitent de l'hydrate vert.—L'acide liquide forme un sel cristallisable avec l'ammoniaque; mais l'acide anhydre est décomposé avec une vive lumière par l'ammoniaque gazeuse. Il est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chrôme..... | 0,5397 — | 100 | $\dddot{Cr}$ |
| Oxigène..... | 0,4603 — | 85,27 | |

100 d'acide contiennent 77 de protoxide.

On l'obtient, 1°. en faisant digérer du chrômate d'argent humide, et en excès, avec de l'acide muriatique étendu : la liqueur ne contient pas d'acide muriatique, mais elle renferme toujours une petite quantité de chrômate d'argent qui s'en sépare presqu'en totalité à l'état cristallin par concentration; 2°. en décomposant le perfluorure de chrôme par l'eau en vapeur : il est alors très pur; 3°. en décomposant le bichrômate de potasse par l'acide fluo-silicique : on verse d'abord de l'acide fluo-silicique dans le sel alcalin, de manière à laisser un petit excès de celui-ci, et pour séparer le fluo-silicate de potasse qui se dépose, on concentre la liqueur, puis on la transvase dans une capsule de platine; on achève d'en précipiter la potasse en y versant un excès d'acide fluo-silicique; on sépare la liqueur du dépôt par décantation, et non par filtration, et on l'évapore à sec à une chaleur ménagée, si l'on veut avoir l'acide à l'état solide. Préparation.

§ 2. — Sels.

Il y a des *sels de chrôme* à base de protoxide, et d'autres dans lesquels les bases sont combinées avec l'oxide de chrôme ou avec l'acide chrômique.

1°. Les *sels à base de protoxide* sont d'un beau vert-émeraude ou de couleur améthiste foncée. — Ils sont précipités en gris verdâtre par les alcalis et par leurs carbonates. Les carbonates alcalins dissolvent le précipité. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas. — Les hydrosulfates alcalins y forment un précipité gris verdâtre qui

Digitized by Google

est de l'hydrate de chrôme. — Le prussiate de potasse ne les précipite pas ; — lorsqu'ils renferment une quantité suffisante d'acide tartrique, ils ne sont précipités ni par les alcalis ni par les hydro-sulfates.

2°. Les *chrômites* alcalins sont les seuls chrômites solubles dans l'eau. — Ils sont verts. — La chaleur de l'ébullition les décompose. — Les autres chrômites sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides forts sans décomposition : ils sont précipités de ces dissolutions par les alcalis. — Le nitre et le chlorate de potasse convertissent les chrômites en chrômates alcalins. On ne les obtient que par double décomposition.

3°. Les *chrômates* dont les bases ne sont pas fortes sont décomposés par une chaleur plus ou moins élevée, avec dégagement d'oxigène, et probablement transformés en chrômites. — Les chrômates alcalins, et les chrômates de chaux et de magnésie et de quelques métaux sont solubles dans l'eau. — La plupart des autres sont solubles avec décomposition dans les acides forts. — Tous les chrômates sont décomposés par l'acide muriatique bouillant avec dégagement de chlore. — Lorsqu'ils sont dissous d'une manière quelconque ils sont décomposés par l'acide sulfureux, par l'hydrogène sulfuré, par les hydro-sulfates, par un mélange d'acide et d'alcool à l'aide de la chaleur, par plusieurs métaux, et par les sels qui ont pour base des oxides avides d'oxigène. — Les chrômates insolubles dans l'eau sont tous décomposés par les carbonates alcalins. — Les chrômates alcalins neutres sont jaunâtres ; les chrômates acides sont d'un rouge orangé. — Les chrômates alcalins jaunes forment des précipités jaunes dans les sels de bismuth et de plomb, — rouges dans les sels de mercure, — rouges foncés dans les sels d'argent, — et rouges-bruns dans les sels de cuivre. — Ils donnent, avec les sels de manganèse, de protoxide de fer et de protoxide d'étain, des précipités de chrômites de deutoxide ; ils ne troublent pas les sels de cobalt, de nickel, d'antimoine et de peroxide de fer.

Sels métalliques.

Composition.

Dans les chrômates neutres, la quantité d'oxigène de la

Digitized by Google

base est à la quantité d'oxigène de l'acide : : 1 : 3, et à la quantité d'acide : : 1 : 6,52. 100 d'acide saturent une quantité de base qui renferme 15,34 d'oxigène. Il y a des sous-chrômates dans lesquels la base renferme la moitié ou les deux tiers de l'oxigène de l'acide.

Les *chrômates alcalins neutres* ne peuvent exister qu'en dissolution ; ils sont rouges. Par l'évaporation ils se décomposent en chrômate acide qui cristallise, et en sous-chrômate qui reste dans la liqueur. Les sous-chrômates mêlés avec une certaine quantité d'un acide quelconque se changent en bichrômates. Lorsqu'on les chauffe à la simple chaleur blanche avec de la poussière de charbon ou de la fleur de soufre, ils se décomposent totalement : l'acide chrômique est changé en protoxide, et il se produit dans le premier cas un carbonate alcalin, et dans le second un sulfure. Le carbonate alcalin est souvent mélangé d'une petite quantité de chrômite qui se dissout dans l'eau froide ; mais en faisant bouillir, tout l'oxide du chrôme s'en précipite. A une très haute température les mélanges de chrômates alcalins et de charbon ou de soufre produisent du chrôme métallique plus ou moins carburé ou du sulfure de chrôme.

Le *sous-chrômate* de potasse cristallise en petits prismes transparens, d'un beau jaune, inaltérables à l'air. Sa saveur est fraîche, et amère. — Il est soluble dans 2 parties d'eau f., et dans une quantité un peu moindre d'eau b., insoluble dans l'alcool. — A la chaleur rouge il perd son eau de cristallisation, et il se fond sans éprouver d'altération. — Lorsqu'on fait passer du gaz acide sulfureux dans une dissolution de chrômate de potasse, il s'y forme un dépôt brun considérable de deutoxide de chrôme, puis ce dépôt verdit et se redissout peu à peu, et l'on a en définitive une liqueur d'un vert foncé, qui contient de l'acide sulfurique, de l'acide hyposulfurique et de l'acide sulfureux : en faisant bouillir cette liqueur, tout l'acide sulfureux se dégage, et le chrôme se précipite presqu'en totalité à l'état de sous-sulfate de protoxide. Caractères.

Selon M. Kœchlin, lorsque l'on ajoute du chrômate de Acides organiques.

Digitized by Google

potasse à de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique, ou à un mélange d'une substance végétale neutre et d'un acide minéral, tel que l'acide sulfurique ou nitrique, il se produit une action très vive avec chaleur et dégagement de gaz; et si le mélange est mis en contact avec une couleur organique, cette couleur est détruite. En faisant bouillir avec l'eau un mélange de 9 p. d'acide tartrique et de 10 p. de chrômate de potasse, on obtient un liquide vert, incristallisable, qui n'est pas précipité par les alcalis, et qui donne des précipités violets ou verts avec les sels métalliques. En versant de l'acétate de plomb dans cette liqueur, lavant le dépôt, et le traitant ensuite par l'acide sulfurique sans excès, on obtient un liquide acide, incristallisable, qui produit des sels particuliers avec les alcalis. La liqueur tartrique mise en ébullition avec les acides sulfurique ou nitrique laisse précipiter tout le chrôme qu'elle contient par les alcalis. Si l'on ne mêle au chrômate de potasse que le dixième de son poids d'acide tartrique, il se forme, après le refroidissement, un dépôt brun entièrement soluble dans l'eau.

Composition. Le sous-chrômate de potasse est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Potasse..... | 0,48 | — | 100 |
| Acide chrômique.... | 0,52 | — | 108,3 |

Il contient environ 0,32 d'eau de cristallisation.

Caractères. Le *chrômate acide* ou *bichrômate de potasse* cristallise en larges tables rectangulaires. Il est d'un très beau rouge-orange ; sa poussière est d'un jaune-orange pur. Il ne s'altère pas à l'air. — Il est soluble dans environ 10 parties d'eau f., et beaucoup plus soluble dans l'eau chaude : il cristallise facilement par refroidissement. Il est insoluble dans l'alcool. — Il se fond, sans s'altérer, au rouge naissant.

Calcination. A une chaleur plus forte il se décompose en partie, et il s'en sépare de l'oxide de chrôme, sous forme de paillettes micacées d'un vert intense. — Il attaque l'argent par *voie sèche,* et par conséquent beaucoup d'autres métaux, mais

Charbon. il n'attaque pas le platine. — Chauffé dans un creuset brasqué, sans addition, à 150°, il donne un culot caverneux d'oxide de chrôme d'un vert foncé, enveloppé d'une pel-

Digitized by Google

licule de chrôme métallique; mais quand on le mêle avec 0,20 au moins de charbon, la plus grande partie de l'oxide se réduit, et l'on obtient du chrôme métallique plus ou moins carburé, et dont une certaine quantité peut se dissoudre dans les acides sulfurique, nitrique ou muriatique. — A la température de 150°, mêlé avec un poids égal au sien de soufre, il produit du sulfure de chrôme et du sulfure de potassium; mais ce dernier se volatilise ou s'infiltre presqu'en totalité dans la brasque. L'acide sulfureux colore immédiatement en vert les dissolutions de bichrômate de potasse sans les troubler, et les change en un mélange de sulfate et d'hyposulfate de protoxide de chrôme; il ne s'y forme pas de précipité par l'ébullition. — L'acide acétique bouillant change le bichrômate en sous-chrômate, avec formation d'acétate de protoxide.— Lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans sa dissolution, il est d'abord ramené à l'état de sous-chrômate, et il se fait un dépôt brun de deutoxide de chrôme mélangé de soufre; puis le sous-chrômate est décomposé lui-même; il s'en sépare de l'oxide vert, et il se forme du sulfure de potassium, et à la fin la liqueur ne contient pas la plus petite trace de chrôme; si on laisse le deutoxide dans la dissolution, il est promptement amené à l'état de protoxide par le courant d'hydrogène sulfuré. Soufre.

Le bichrômate de potasse en dissolution, légèrement chauffé avec de l'hydrate de protoxide de chrôme non desséché, est amené à l'état de sous-chrômate, et le protoxide se change en hydrate de deutoxide brun. On peut par ce moyen, et en employant un excès de bichrômate, se procurer du deutoxide très pur.

Le bichrômate de potasse se fond facilement à la chaleur rouge avec le carbonate de baryte et avec le carbonate de chaux : il se dégage une certaine quantité d'acide carbonique, et il se forme des chrômates doubles dans lesquels la potasse est à l'état de sous-chrômate. Ces composés sont d'un jaune bleuâtre et renferment toujours une certaine quantité d'oxide de chrôme. Il est probable que, par la *voie sèche*, le bichrômate de po-

tasse serait ramené à l'état de sous-chrômate par la plupart des bases.

Composition. Le bichrômate de potasse anhydre est composé de

| | | | |
|---|---|---|---|
| Potasse..... | 0,311 | — | 100 |
| Acide chrômique. | 0,689 | — | 217 |

Le *sous-chrômate* de soude cristallise en gros cristaux jaunes transparens par le refroidissement de ses dissolutions. Ces cristaux sont si solubles à chaud, que pour peu que la température de l'atmosphère s'élève, ils se fondent dans leur eau de cristallisation.

Usage. On fait maintenant un très grand usage des chrômates alcalins dans la teinture, surtout de bichrômate de potasse.

Préparation. On les prépare avec les minerais qui portent le nom de *fer chrômé* (*voy.* Fer), et qui sont des composés d'oxide de chrôme, de peroxide de fer, d'alumine et de silice. On pulvérise ces minerais, et on les chauffe avec une certaine quantité de nitre, jusqu'à la chaleur blanche naissante, dans des creusets ou même dans des fours à réverbère; puis on lave la matière dans l'eau, et l'on fait cristalliser les liqueurs, qui contiennent le sous-chrômate. Quand on veut avoir du bichrômate, on verse une certaine quantité d'acide nitrique dans la dissolution, et l'on fait cristalliser. Les fabricans emploient souvent l'acide sulfurique de préférence, parce que les chrômates et bichrômates de potasse étant isomorphes avec les sulfates et bisulfates, il se forme des sels doubles qu'ils vendent en fraude comme des sels de chrôme pur.

La proportion de nitre que l'on emploie varie selon la richesse des minerais : on en ajoute aux minerais de première qualité les trois quarts de leur poids, et seulement la moitié aux minerais communs. Si l'on en employait davantage, les liqueurs contiendraient de l'aluminate de potasse qu'il faudrait décomposer en y ajoutant peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à précipitation complète de l'alumine; il y aurait donc consommation inutile de nitre et d'acide nitrique.

Résidu. Le minerai de chrôme n'est jamais attaqué en totalité par le nitre en une seule opération : après la lixiviation, la partie

Digitized by Google

non attaquée reste mélangée avec du peroxide de fer et du silicate d'alumine et de potasse. Pour la purifier on la traite par l'acide muriatique faible, qui dissout le silicate et la plus grande partie du peroxide de fer, et ensuite par l'acide muriatique concentré, qui enlève le reste de cet oxide. Si l'on employait de suite de l'acide concentré, la silice formerait une gelée et ne pourrait plus être séparée du minerai.

Les chrômates et bichrômates alcalins du commerce sont souvent mélangés de sulfate et de chlorure : pour reconnaître leur pureté, il faut, selon M. Zuber, verser dans la liqueur un grand excès d'acide tartrique, ce qui lui fait prendre, au bout de dix minutes, une belle couleur améthiste, et l'essayer ensuite par le nitrate de baryte et par le nitrate d'argent, qui ne produisent point de précipité lorsqu'il n'y a ni acide sulfurique ni acide muriatique.

Le sous-chrômate de potasse est souvent mélangé de nitre, dont il est très difficile de le débarrasser entièrement par voie de cristallisation : pour le purifier on le fait fondre dans un creuset d'argent, et on y projette du charbon peu à peu jusqu'à ce que tout le nitre soit décomposé et changé en carbonate, puis on dissout dans l'eau et l'on fait cristalliser. Purification.

Le *chrômate d'ammoniaque* cristallie en lames carrées ou en petites houppes d'un beau jaune; quand il est avec excès d'acide, il est d'un beau rouge orangé. Il se décompose en partie par l'ébullition, et laisse déposer des flocons bruns qui paraissent être du deutoxide. On le prépare aisément en décomposant le chrômate de plomb par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque. Caractères. Préparation.

Le *chrômate de baryte* est d'un jaune-serin très pâle, pulvérulent, un peu soluble dans l'eau pure, mais absolument insoluble dans de l'eau qui contient un peu d'acétate de baryte ou d'alcool. — Il est insoluble dans l'acide acétique; mais il se dissout dans l'acide nitrique. L'acide sulfurique, employé en proportion convenable, le transforme en bichrômate rouge soluble; et si l'on ajoute peu à peu à la liqueur une nouvelle dose d'acide jusqu'à ce que toute la baryte soit Caractères.

Digitized by Google

précipitée, il reste dans la dissolution le composé d'acide chrômique et d'acide sulfurique dont il a été parlé plus haut. — L'acide muriatique concentré et bouillant décompose le sel de baryte avec dégagement de chlore. — Il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Baryte..... | 0,599 |
| Acide chrômique..... | 0,401 |

il contient par conséquent 0,3043 de protoxide.

Le *chômate de strontiane* est analogue au chrômate de baryte, mais d'un jaune plus foncé.

Le *chômate de chaux* est soluble, et cristallise en plaques soyeuses d'un brun jaunâtre qui s'attachent aux vases.

Le *chrômate de magnésie* cristallise en prismes à six pans transparens et d'un jaune de topaze, il est très soluble. Le chrômate acide donne de beaux cristaux rouges.

Le *chrômate d'alumine* est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans les acides et dans les alcalis fixes caustiques.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

Caractères.

1°. *Sulfures.* — Le *sulfure* de chrôme est d'un gris de fer; il jouit d'un certain degré de mollesse, et il tache les corps durs en gris métallique. — Il se grille avec une très grande facilité, et se transforme en protoxide en laissant dégager beaucoup de gaz sulfureux. — Il est inattaquable par l'acide sulfurique et l'acide muriatique, mais il se dissout aisément dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. — Il est insoluble dans la potasse caustique et dans les sulfures alcalins, mais il peut se combiner avec les sulfures électro-négatifs. — Il contient :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme... | 0,538 | — | 100 | $\dddot{Cr}$ |
| Soufre.... | 0,462 | — | 85,5 | |

Préparation.

M. Berzelius l'a obtenu en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de l'oxide de chrôme chauffé à l'incandescence dans un tube de porcelaine. On le prépare facilement en chauffant dans un creuset brasqué, à 150°, un mélange de 1 p. d'oxide de chrôme, 1 p. de carbonate de soude et 1 p. de soufre, ou un mélange de parties égales de chrômate ou de bichrômate de potasse et de fleur de soufre.

Digitized by Google

Les culots sont bulleux et scoriformes, et imprégnés de sulfure alcalin ; on en sépare celui-ci par le lavage ; et l'on achève de purifier le résidu en le traitant par l'acide muriatique, qui dissout les dernières traces de sulfure alcalin, et un peu de sulfure de calcium qui s'y trouve presque toujours accidentellement ; il se dissout en même temps une certaine quantité de chrôme qui paraît provenir de ce que le sulfure est mélangé d'une petite quantité de chrôme carburé. Le sulfure ainsi préparé est en lamelles cristallines qui ressemblent à du fer oligiste. On peut substituer le fer chrômé natif à l'oxide de chrôme : alors le sulfure de chrôme se trouve disséminé dans une masse noire grenue qui se compose de sulfures de fer de sodium et d'alumino-silicate de soude : on lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide muriatique étendu, et enfin l'on fait bouillir avec de l'acide muriatique concentré, etc.

2°. M. Lassaigne a annoncé qu'en chauffant dans une cornue du chlorure de chrôme avec son poids de soufre, il se forme un sulfuree gris-noir, onctueux au toucher, tachant comme la plombagine, combustible comme un pyrophore qui contient 0,095 de soufre ; mais il est très probable que cette substance est un *chloro-sulfure*.

3°. Il y a des *sulfures de chrôme* qui correspondent aux oxides supérieurs ; mais ces sulfures se décomposent si rapidement, qu'on ne peut pas les avoir isolés. En versant de l'acide chrômique dans une dissolution d'hydro-sulfate d'ammoniaque étendue, la liqueur devient brune et contient un sulfure gris verdâtre qui se précipite presque aussitôt, et qui se décompose en soufre et en hydrate de protoxide. — Quand on fait passer pendant long-temps du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution de chrômate de potasse, la liqueur devient brune et tient en dissolution un sulfure de chrôme brun que les acides en précipitent, et qui se décompose très rapidement, même pendant qu'il est en dissolution. Préparation.

*Sulfite*. — Le *sulfite* est vert, insoluble dans l'eau et très peu soluble dans un excès d'acide sulfureux. Lorsque l'on fait bouillir la liqueur acide, elle se décolore complè-

Digitized by Google

tement; à froid elle n'est précipitée ni par les alcalis ni par le prussiate de potasse.

*Sulfate* — Le *sulfate* de chrôme est d'un beau vert, très soluble. Il se décompose aisément par la chaleur, et laisse de l'oxide très léger et d'une très belle nuance. — Ce sel forme avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque des composés doubles qui ont la même constitution atomique que l'alun, et qui, comme lui, cristallisent en octaèdres réguliers par refroidissement. Les cristaux sont souvent très gros; ils sont verts par réflexion, et couleur améthiste par réfraction.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphure.* — Le *Phosphure de chrôme* est d'un gris clair, peu cohérent et presque sans éclat, infusible. Il est peu altérable par le grillage, inattaquable par l'eau régale, mais il se convertit en acide chrômique par la potasse caustique, avec dégagement d'un gaz inflammable. — Selon quelques personnes, on l'obtient en réduisant le phosphate au creuset brasqué, à une haute température; cependant l'expérience que nous avons faite ne nous a donné que de l'oxide de chrôme, et le phosphore s'est dégagé.

*Phosphate.* — Le *phosphate* préparé par double décomposition est vert, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts et dans l'acide phosphorique. Par la calcination il perd de l'eau et devient d'un gris jaunâtre sale.

*Arséniures, arséniate.* — On ne connaît pas l'*arséniure* de chrôme. L'*arséniate* est analogue au phosphate : il est vert, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts et dans l'acide arsénique. Par la calcination il devient gris. Chauffé avec du charbon, il se change en oxide pur.

*Nitrate.* — Le *nitrate* est facilement décomposé par la chaleur. Lorsqu'on le calcine légèrement, le résidu se dissout dans l'eau, et donne une liqueur rougeâtre qui, traitée par les alcalis, abandonne du deutoxide, et devient jaune parce qu'elle renferme de l'acide chrômique. Chauffé plus fortement, le nitrate se change en deutoxide qui retient

Digitized by Google

toujours une certaine quantité d'acide nitrique. Enfin à la chaleur rouge il laisse du protoxide pur.

ARTICLE V. — *Composés chlorés et fluorés.*

1°. *Chlorures* — Le *protochlorure* de chrôme est d'un gris-lilas, écailleux, très léger, infusible et fixe. — Par le grillage il se change en oxide vert. — Il est déliquescent, et très soluble dans l'eau; la dissolution est verte; cette dissolution évaporée à sec laisse de l'hydro-chlorate anhydre vert, insoluble dans l'alcool, et qui, chauffé de 200 à 300°, se change en chlorure. — Il est décomposé, du moins en partie, par le soufre; le gaz hydrogène sulfuré le convertit en sulfure cristallin d'un noir brillant. — Il absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de lumière : un excès de ce gaz le réduit, à la chaleur rouge, en chrôme métallique pulvérulent, d'un brun-chocolat ou noir. — Chauffé avec du sel ammoniac et du carbonate de soude, il donne de l'oxide vert en paillettes cristallines et des cristaux transparens d'un beau vert, composés de chlorures de sodium et de chrôme. — Il est composé de : Caractère. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme.... | 0,346 | — | 100 | $CrCh^3$ |
| Chlore..... | 0,654 | — | 189 | |

2°. Le *perchlorure* est un liquide d'un rouge de sang magnifique, plus lourd que l'eau, très volatil; sa vapeur a la couleur de l'acide nitreux. Il fume dans l'air. L'eau le décompose en acide hydro-chlorique et acide chrômique. — Il attaque le soufre et le phosphore, et dissout l'iode; mais il paraît être sans action sur le carbone. Il absorbe le chlore gazeux, et il devient alors brun, pâteux et presque solide. Il est composé de Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme.... | 0,209 | — | 100 | $CrCh^6$ |
| Chlore..... | 0,791 | — | 377,5 | |

On le prépare en distillant dans une cornue de verre, avec de l'acide sulfurique anhydre ou au moins très concentré, soit un mélange de chrômate de plomb et de sel marin, soit un mélange, préalablement fondu, de 2 p. de chrômate de potasse et de 1 p. de sel marin : on condense

Digitized by Google

les vapeurs dans un flacon ou dans un ballon refroidi à 15 ou 20°.

1°. *Fluorures.* — Le *protofluorure* de chrôme est soluble dans l'eau; la dissolution est verte et fournit des cristaux par l'évaporation.

Caractères. 2°. Le *perfluorure* est, selon M. Unverdorben, un gaz qui ne se liquéfie pas à zéro. Ce gaz est d'un rouge intense comme le perchlorure. — Il n'agit ni sur le mercure ni sur le platine; il attaque le verre nu, mais on peut le recueillir dans des vases de verre enduits de résine. — Il forme avec le gaz ammoniac un composé pulvérulent, jaune et volatil. — L'eau le décompose en acide chrômique et acide fluorique; et si l'on emploie ce liquide en vapeur, l'acide chrômique se dépose en petits cristaux, et l'acide fluorique se dégage. — Ce fluorure est composé,

Composition. selon M. Unverdorben, de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chrôme.... | 0,334 | — | 100 | $CrF^6$ |
| Fluor..... | 0,666 | — | 200 | |

Préparation. On l'obtient en distillant dans une cornue de platine un mélange de 3 p. de spath fluor et de 4 p. de chrômate de plomb avec de l'acide sulfurique anhydre, ou même avec de l'acide à 66°.

## ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbures.* — Lorsque l'on chauffe dans un creuset brasqué, à 150°, du bichrômate de potasse mêlé de 0,30 de charbon, on obtient un culot de chrôme métallique gris cendré qui renferme souvent à son centre un noyau d'oxide non réduit. Ce chrôme contient en combinaison une quantité assez grande de carbone. Il est inattaquable par l'acide acétique, mais il se dissout facilement dans les acides nitrique, sulfurique et muriatique à l'aide de la chaleur; et pendant la dissolution il se dégage un gaz inflammable qui renferme des vapeurs huileuses, et qui est absolument identique avec celui qui résulte de la dissolution de la fonte de fer dans les acides. La totalité de la matière métallique ne se dissout pas, et la proportion de la partie so-

Digitized by Google

luble dépend de la proportion de charbon qui a été mélangée avec le chrômate. Quand on emploie 0,30 de charbon, la partie soluble s'élève à 0,60 de la matière métallique ; avec 0,20 de charbon la partie soluble est encore considérable, mais bien inférieure à 0,60 ; avec 0,40 de charbon elle se réduit à 0,11, et enfin quand on mêle au chrômate 0,45 à 0,50 de charbon, le métal que l'on obtient est évidemment mécaniquement mélangé d'une assez grande quantité de ce combustible, et il est absolument inattaquable par les acides les plus forts. Il semble qu'avec une certaine proportion de charbon il se produit un mélange de chrôme pur et de chrôme carburé soluble dans les acides, et que quand cette proportion dépasse un certain terme il se forme des carbures très carburés sur lesquels les acides n'ont pas d'action.

*Carbonate.* — Le *carbonate* de chrôme est pulvérulent, vert grisâtre, facilement décomposable par la chaleur, soluble dans tous les acides. On l'obtient, 1°. en précipitant les sels solubles de protoxide de chrôme par un carbonate alcalin; 2°. en faisant passer un courant de deutoxide d'azote et d'air à travers une dissolution de chrômate de potasse mêlé de carbonate de potasse ; 3°. en évaporant à siccité, à une douce chaleur, un mélange de nitrate d'ammoniaque, de chrômate de potasse et de carbonate de potasse ; 4°. en chauffant à une douce chaleur un mélange de muriate d'ammoniaque, de nitre, de chrômate de potasse et de carbonate de potasse. Préparation.

L'*acétate* a une couleur améthiste très belle. Il est extrêmement soluble, et ne paraît pas pouvoir cristalliser. Il en est de même de l'*oxalate*.

## ARTICLE VII. — *Alliages.*

Pour préparer les alliages de chrôme il faut chauffer à une très haute température le métal que l'on veut allier, avec du chrôme métallique ou avec de l'oxide de chrôme très pur, mêlé de la quantité de charbon nécessaire pour lui enlever tout son oxigène. Le contact de quelques métaux, du fer par exemple, peut déterminer la réduction Préparation.



Digitized by Google

de l'oxide par cémentation, mais cela n'a lieu que pour un petit nombre. En général la présence des matières terreuses met obstacle à la réduction de l'oxide de chrôme; cependant cette réduction a souvent lieu, du moins partiellement, malgré la présence de ces substances, lorsqu'il y a en même temps contact d'un métal pour lequel le chrôme ait beaucoup d'affinité. Dans ce cas, si la scorie et l'alliage sont bien fusibles, on peut obtenir celui-ci à l'état de pureté. Les borates, en même temps qu'ils sont très fusibles, s'opposent beaucoup moins fortement que les silicates à la réduction de l'oxide de chrôme. Il est évident d'après cela, que lorsqu'il y a nécessité de se servir d'un flux pour former un alliage de chrôme, c'est le borax que l'on doit employer. (*Voyez*, pour les différens alliages du chrôme, les divers chapitres relatifs aux autres métaux, et notamment ceux qui concernent le fer, le cuivre, l'étain, le plomb et l'argent.)

## SECTION II et III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

Les minéraux qui renferment du chrôme sont :

1°. Le *protoxide*.
2°. L'*hydrate* ou *wolkonskoïte*.
3°. Le *spinelle rouge* ou *rubis*.
4°. *Plusieurs espèces de fer chrômé*. (Voy. *Fer*.)
5°. Le *chrômite de plomb*.
6°. Le *chromate de plomb*.
7°. Le *chrômate de plomb* et *de cuivre*.
8°. Le *vanadate de plomb*.
} (Voy. *Plomb*.)
9°. L'*émeraude verte*.
10°. La *diallage*.
11°. Les *serpentines*.

3°. Les seuls produits d'arts contenant du chrôme, qui soient de quelque intérêt, sont l'*oxide vert*, le *chrômate de potasse* et le *chrômate de plomb*. Nous avons fait connaître plus haut la manière dont se comportent les deux

Digitized by Google

premiers par la *voie sèche;* quant au troisième, *voy.* l'article *Plomb.*

Le chrôme existe dans tous les terrains, depuis les plus anciens jusqu'aux terrains des minerais de fer dits d'*alluvion.* Gisemens.

Il est très facile de reconnaître la présence du chrôme, même en très petite proportion, dans une substance minérale quelconque. Le meilleur moyen consiste à fondre la substance avec de la potasse ou avec du nitre, et à laver la matière avec de l'eau : la plus petite quantité de chrôme colore la liqueur en jaune si elle n'est pas trop étendue. Lorsqu'il y a du manganèse, la liqueur est verte ; mais en la laissant exposée à l'air pendant quelque temps, le manganèse se dépose, et elle devient d'un jaune pur. — Les minéraux qui contiennent du chrôme donnent un verre couleur d'émeraude lorsqu'on les chauffe avec du borax au dard extérieur du chalumeau, pourvu toutefois qu'ils ne renferment pas en même temps d'autres métaux capables de donner des couleurs particulières aux verres. Essai.

1°. Le *protoxide de chrôme natif* est d'un vert-poireau un peu grisâtre. Sa cassure est inégale, raboteuse et terreuse. Il est tendre, et inattaquable par les acides. — On ne le trouve qu'en petite quantité : 1°. au Couchet, département de Saône-et-Loire, dans l'arkose, et 2°. en Dalécarlie, dans un porphyre.

2°. La *wolkonskoïte* d'Okhusks, dans le gouvernement de Pern en Sibérie, paraît être une sorte d'écume de mer colorée par de l'oxide de chrôme. Ce minéral se trouve en veines minces et en nids dans un grès. Il est compacte, à cassure conchoïde ou inégale matte. Il prend le poli sous le frottement du doigt. Il est tendre et doux au toucher. Sa couleur est le beau vert d'herbe. — Il donne beaucoup d'eau, et devient couleur merde d'oie ou brun par calcination. — Il fait gelée avec l'acide muriatique concentré et bouillant ; mais cet acide ne dissout que la moitié tout au plus du chrôme qu'il contient, et laisse le reste mélangé avec la silice.



Digitized by Google

Composition. Il est composé de :

| | |
|---|---|
| Oxide de chrôme.. | 0,340 |
| Peroxide de fer... | 0,072 |
| Magnésie..... | 0,072 |
| Silice..... | 0,272 |
| Eau..... | 0,232 |
| | 0,988 |

On ne saurait se prononcer avec certitude sur l'état de combinaison dans lequel ces élémens se trouvent entre eux. Si l'on suppose qu'ils forment un seul composé homogène, les données de l'analyse conduisent à la formule $(FM^2Cr^7)S^{10} + 15Aq$; mais si l'on considère que bien qu'il se dissolve du chrôme dans l'acide muriatique, ce métal ne s'y dissout cependant pas à beaucoup près en totalité, et qu'en admettant qu'il soit à l'état d'hydrate $CrAq$ (contenant 0,232 d'eau), et que le minéral soit mélangé d'une petite quantité de quarz, les autres élémens forment entre eux la combinaison très simple $(FM^3)S^4 + 5Aq$, qui est analogue à l'écume de mer, on préférera peut-être cette dernière supposition; alors le silicate terreux serait composé de :

| | |
|---|---|
| Protoxide de fer... | 0,131 |
| Magnésie..... | 0,154 |
| Silice... ..... | 0,517 |
| Eau..... | 0,198 |
| | 1,000 |

3°. Le *spinelle rouge* ou *rubis* est un minéral rare. Il cristallise en octaèdre régulier. Il est d'un très beau rouge et transparent, extrêmement dur. Sa p. s. est de 3,523. — Au chalumeau il noircit et devient opaque sans se fondre; mais en se refroidissant il reprend sa couleur, en devenant d'abord vert, puis presque incolore. — Quand il a été réduit en poudre impalpable, il est attaquable par l'acide sulfurique concentré, et même par l'acide muriatique. — M. Vauquelin l'a trouvé composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Alumine..... | 0,8247 | 0,9743 |
| Magnésie..... | 0,0878 | |
| Acide chrômique..... | 0,0618 | |

Digitized by Google

9°. L'*émeraude* est une pierre qui se trouve ordinairement cristallisée en prismes hexaèdres réguliers. Sa forme principale est un rhomboïde de 104° 40'. Elle est très dure. Sa p. s. varie de 2,678 à 2,782. Elle est inattaquable par les acides. Celle qui contient de l'oxide de chrôme est d'un très beau vert-poireau, et ordinairement transparente; celle qui ne contient pas de chrôme est d'un vert pâle, ou même incolore, transparente ou opaque.

Ces deux variétés sont composées de

| | M. Klaproth. | | M. Berzelius. |
|---|---|---|---|
| Silice..... | 0,6850 | — | 0,6835 |
| Glucine..... | 0,1250 | — | 0,1313 |
| Alumine..... | 0,1575 | — | 0,1760 |
| Oxide de chrôme... | 0,0300 | — | ..... |
| Oxide de fer..... | 0,0010 | — | 0,0072 |
| Oxide de tantale... | ..... | — | 0,0027 |
| | 0,9985 | | 1,0007 |

La formule de l'espèce est $GS^4 + 2AS^3$.

10°. et 11°. Les *diallages* et les *serpentines* sont des pierres qui ne renferment ordinairement que des traces d'oxide de chrôme.

## SECTION IV.

### *Préparation. — Moyens d'essai.*

*Métal.* — Pour préparer le chrôme métallique, il faut réduire de l'oxide pur de la manière qui a été indiquée page 2, ou bien chauffer immédiatement le bichrômate de potasse avec du charbon. (*Voy.* page 8.)

*Oxide.* — On peut se procurer de l'oxide de chrôme pur par un grand nombre de moyens : 1°. en calcinant du chrômate de mercure à la chaleur rouge; — 2°. en chauffant du chrômate de plomb ou du chrômate d'argent dans un creuset brasqué, et traitant le résidu, qui se compose d'un mélange d'oxides de chrôme et de plomb ou d'argent métalliques, par l'acide nitrique pour dissoudre ces métaux; — 3°. en chauffant à la chaleur blanche du bichrômate de potasse, dans un

Digitized by Google

creuset de platine ou de porcelaine, parceque l'argent serait attaqué, et lavant avec de l'eau, une partie de l'acide chromique se réduit, et se transforme en oxide, que l'on obtient ainsi sous forme de paillettes cristallines; — 4°. en réduisant le chrômate ou le bichrômate de potasse par le charbon : si l'on opère sur de petites masses, on chauffe le sel à la chaleur blanche dans un creuset brasqué, on triture la masse fondue, on la fait digérer dans de l'eau, et l'on met la liqueur en ébullition pendant quelques instans pour qu'elle se décolore : lorsque l'on opère sur de grandes quantités à la fois, il devient nécessaire d'ajouter au chromate un réductif, mais on en débarrasse aisément l'oxide par le grillage, et l'on peut achever de le purifier en le traitant par un acide; — 5°. en chauffant au rouge, dans un creuset de terre fermé, un mélange à parties égales de chrômate de potasse et de soufre, et lessivant la masse avec de l'eau: l'oxide ainsi préparé est léger et d'un très beau vert; — 6°. en calcinant, dans un creuset de terre, un mélange à parties égales de bichrômate de potasse et de sel ammoniac avec une quantité un peu moindre de carbonate de soude, et délayant la masse fondue dans l'eau: l'oxide est sous forme de paillettes; — 8°. en sursaturant d'hydrogène sulfuré une dissolution de chrômate ou de bichrômate de potasse, et calcinant le précipité pour en séparer le soufre dont il est mélangé; — 8°. en sursaturant les mêmes dissolutions d'acide sulfureux, et précipitant par l'ammoniaque; — 9°. en évaporant à sec une dissolution de chrômate alcalin avec de l'acide muriatique et de l'alcool, reprenant par l'eau et sursaturant la liqueur avec de l'ammoniaque qui en précipite tout l'oxide de chrôme à l'état d'hydrate; — 10°. enfin en réduisant par les sulfures alcalins le minerai de chrôme appelé *fer chrômé*. Pour cela, on chauffe à une très forte chaleur blanche 1 p. de ce minerai réduit en poudre très fine, avec au moins 1 p. de carbonate de soude et 1 p. de soufre; on lave la masse fondue, d'abord avec de l'eau, qui dissout le sulfure alcalin, et ensuite avec de l'acide

Digitized by Google

muriatique, qui dissout le sulfure de fer, ainsi que la silice et l'alumine. Si l'acide était concentré, il pourrait se dissoudre une quantité assez considérable d'oxide de chrôme. Si l'on chauffait trop fortement, l'oxide serait mélangé de sulfure, mais on décomposerait aisément ce sulfure par le grillage.

*Moyens d'essai.* — Le chrôme étant infusible et l'oxide de chrôme étant extrêmement difficile à réduire, on ne peut en général doser le chrôme par *voie sèche*, qu'en l'alliant avec des métaux fusibles pour lesquels il ait beaucoup d'affinité, le fer par exemple; encore faut-il pour cela employer des flux qui n'opposent pas trop d'obstacles à la réduction de l'oxide de chrôme. (*Voyez*, chap. FER, sect. IV, ce qui concerne le fer chrômé.)

---

Digitized by Google

# CHAPITRE VIII.

## DU VANADIUM.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Le *vanadium* a été découvert par M. Sefstrom, en 1830, dans le fer et les scories d'affinage qui proviennent des minerais de Jaberg, non loin de Jonkoping en Suède. M. Berzelius a aussitôt étudié et fait connaître ses principales propriétés. Il a de très grandes analogies avec le chrôme et avec le molybdène.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le *vanadium* obtenu en réduisant des oxides par le potassium, est sous forme d'une poudre noire qui brille au soleil, et qui prend sous le brunissoir un éclat métallique grisâtre. Mais lorsqu'on le prépare en réduisant le perchlorure ammoniacal par le gaz ammoniac, il est en enduit d'un éclat argentin qui donne une poudre d'un gris de fer. — Le vanadium n'est pas du tout ductile. — Il conduit bien l'électricité, et il est fortement négatif par rapport au zinc. — Il est infusible.

Oxidans. Il a trois degrés d'oxidation, savoir : le *sous-oxide*, l'*oxide* et l'*acide vanadiques*; et ces deux derniers peuvent se combiner ensemble en plusieurs proportions. — Le vanadium pulvérulent brûle tranquillement au-dessous de la chaleur rouge et se change en oxide noir. Il ne décompose pas l'eau. — Les acides sulfurique, muriatique et fluorique, même concentrés et bouillans, ne l'attaquent pas du tout; mais l'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent aisément. — Les hydrates alcalins en fusion ne l'oxi-
Gazolites. dent pas. — Il ne se combine pas directement avec le sou-

Digitized by Google

fre fondu ou en vapeurs ; il en est de même avec le phosphore. — Il paraît qu'il forme facilement des alliages, et que ces alliages sont cassans en général. Métaux.

Le poids de l'atome de vanadium est de 855,84 V.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1er. — Oxides.

Les oxides de vanadium sont irréductibles par cémentation, ou ne sont ramenés qu'à l'état de sous-oxides. Le gaz hydrogène les ramène au même degré d'oxidation, sans pouvoir les réduire complètement.

1°. Le *sous-oxide* est d'un gris demi métallique comme la plombagine. Il conduit bien l'électricité. — Il est infusible. Par le grillage il prend feu, se change en oxide noir; souvent même il s'oxide dans l'air humide à la température ordinaire. — L'hydrogène sulfuré le change en sulfure à la chaleur rouge. — Il ne se combine ni avec les acides ni avec les bases; mais l'acide nitrique le dissout en le changeant en acide. — Le chlore gazeux le convertit en perchlorure et en acide vanadique. — Il contient : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Vanadium..... | 0,8914 — | 100 | $\dot{V}$ |
| Oxigène..... | 0,1086 — | 11,68 | |

On l'obtient en réduisant l'acide vanadique par l'hydrogène, ou en chauffant cet acide dans un creuset brasqué. Préparation.

2°. L'*oxide* de vanadium est pulvérulent, infusible et noir; son hydrate et gris-brun ou noir, et léger, et perd son eau à lachaleur rouge. — Cet hydrate et l'oxide, au contact de l'eau, s'oxident peu à peu dans l'air, et deviennent d'abord bruns, et ensuite verts. — Ils se dissolvent complètement dans les acides, mais ils ne se combinent pas avec l'acide carbonique ; ils peuvent au contraire se combiner avec les bases. Les alcalis et les carbonates alcalins le dissolvent et se colorent en brun foncé : la liqueur renferme un mélange de vanadite et de bicarbonate. Les bicarbonates le dissolvent aussi et se colorent en bleu; il se forme alors un bicarbonate double. — L'oxide contient : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Vanadium..... | 0,8106 — | 100 | $\ddot{V}$ |
| Oxigène..... | 0,1894 — | 23,37 | |

Digitized by Google

Préparation. On obtient l'oxide en chauffant au rouge-blanc, dans une atmosphère d'acide carbonique, un mélange de 9 $\frac{1}{2}$ p. de sous-oxide et de 11 $\frac{1}{2}$ p. d'acide vanadique. On a l'hydrate en précipitant un sel par un sous-carbonate employé en léger excès, et lavant à l'abri du contact de l'air.

Caractères. 3°. L'*acide vanadique* non fondu ressemble à l'hydrate de peroxide de fer. Il est sans saveur et sans odeur; mais il rougit fortement le papier bleu. — Il entre en fusion à la chaleur rouge, et ne perd pas d'oxigène à la chaleur blanche; au moment où il se solidifie, il devient tout-à-coup incandescent, et se prend en masse cristalline d'un rouge jaunâtre; lorsqu'il est souillé par un mélange d'oxide de vanadium, il est violacé ou noir, et ne cristallise pas. — L'eau en dissout environ le millième de son poids et se colore en jaune clair : la dissolution ne donne pas de cristaux, et s'altère par l'évaporation, en perdant de l'oxigène. — Un grand nombre de corps, tels que les acides nitrique rouge, sulfureux, oxalique, tartrique, etc., le sucre, l'alcool, etc., ramènent l'acide vanadique à l'état d'oxide par *voie humide*. L'hydrogène sulfuré produit le même effet. L'acide muriatique le dissout en prenant une couleur orangée; mais peu à peu il se dégage du chlore, et la liqueur change de couleur. L'acide acétique, même concentré, n'en dissout pas une trace. La plupart des acides végétaux en dissolvent une petite quantité et changent le reste en oxide. — La crème de tartre le dissout en le transformant en oxide. — Les hydro-sulfates le dissolvent en le changeant en sulfure. — Au chalumeau, sur le charbon, l'acide vanadique se change en sous-oxide couleur de plombagine. Avec le sel de phosphore ou le borax il donne des verres verts qui ne deviennent pas bleus avec l'étain, et qui ne changent pas dans la flamme extérieure, tandis que les verres colorés par le chrôme passent au jaune par l'action de cette flamme.

Réductifs.

Calcination.

Composition. L'acide vanadique contient :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Vanadium.... | 0,7404 | — | 100 | $\dddot{V}$ |
| Oxigène..... | 0,2596 | — | 35,05 | |

Digitized by Google

On l'obtient en chauffant au rouge, dans un creuset de platine, et remuant fréquemment, du vanadate d'ammoniaque; la matière devient d'abord noire, et jaunit à mesure qu'elle s'oxide. Préparation.

4°. L'acide vanadique se combine en quatre proportions au moins avec l'oxide de vanadium. — 1°. Si, après avoir laissé exposé pendant quelque temps à l'air de l'hydrate vanadique humecté, on le met sur un filtre et on l'arrose avec de petites doses successives d'eau, la liqueur se colore en vert, puis en brun et en pourpre, et enfin elle passe incolore; la liqueur pourpre renferme du vanadate saturé d'oxide, qui est très peu soluble. — 2°. Si, après avoir laissé de l'oxide de vanadium se dessécher en plein air, on le fait digérer dans une très petite quantité d'eau, celle-ci devient d'un vert extrêmement foncé et contient du vanadate de vanadium. On obtient le même composé en faisant digérer de l'acide vanadique sur de l'oxide, où en chauffant ensemble un mélange de 10 $\frac{1}{2}$ p. d'oxide et 23 $\frac{1}{10}$ p. d'acide, le mélange se fond en un verre d'un vert foncé. Ce vanadate est soluble dans l'eau et ne cristallise pas par évaporation. Il se dissout dans l'alcool à 0,86, mais il est insoluble dans l'alcool absolu; le sel ammoniac le précipite de ses dissolutions. — 3°. On obtient un bivanadate qui ressemble au composé précédent, mais qui est moins soluble, en mêlant une dissolution de bivanadate de potasse avec une dissolution d'un sel neutre de vanadium. — 4°. Enfin lorsqu'on laisse exposé à l'air les dissolutions pourprées et vertes de vanadium, elles s'oxident peu à peu, et deviennent d'un vert orangé, en passant par le jaune verdâtre. La dissolution donne après cela, par l'évaporation spontanée, des cristaux de *survanadate* solubles dans environ vingt-deux fois et demie son poids d'eau. Oxides intermédiaires.

§ 2. — Sels.

Les combinaisons oxidées que peut former le vanadium sont, 1°. les *sels à base d'oxide*, 2°. les *sels à base d'acide vanadique*, 3°. les *vanadites*, dans lesquels l'oxide

Digitized by Google

de vanadium fait fonction d'acide, et enfin les *vanadates*.

1°. *Sels d'oxide de vanadium.* — A l'état solide les sels anhydres sont bruns et quelquefois verts; les *sels hydreux* sont d'un bleu plus ou moins foncé, et quelquefois verdâtres : la plupart sont solubles, et leurs dissolutions sont d'un bleu d'azur superbe. Leur saveur est astringente et un peu douceâtre. — Les dissolutions donnent : — avec les alcalis fixes, des précipités blancs grisâtres qui passent au brun et se dissolvent dans un excès d'alcali; — avec l'ammoniaque, des précipités bruns insolubles dans l'alcali, mais solubles dans l'eau pure; — avec les carbonates, des précipités d'hydrate gris-blancs; — avec le prussiate de potasse jaune, des précipités d'un jaune-citron qui verdissent l'air; — avec les hydro-sulfates, des précipités noirs solubles dans un excès d'hydro-sulfate, qu'ils colorent en pourpre; — avec l'infusion de noix de galle, des précipités d'un bleu tellement foncé qu'ils paraissent noirs. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas.

2°. *Sels à base d'acide vanadique.* — Ces sels sont rouges ou jaunes, et ont une saveur astringente et aigrelette. La plupart sont solubles; leurs dissolutions verdissent peu à peu à l'air, et se décolorent souvent lorsqu'on les chauffe. — Elles sont ramenées au bleu par un grand nombre de corps désoxidans, tels que l'hydrogène sulfuré, l'alcool, le sucre, le tannin, plusieurs acides végétaux, etc. — Le prussiate de potasse jaune y forme des précipités verts qui deviennent jaunes par le contact des corps désoxidans.

3°. *Vanadites.* — Les *vanadites* sont bruns en général, ils s'oxident rapidement à l'air humide, et se convertissent en vanadates. — Les acides les transforment en sels doubles de couleur bleue. — Le gaz hydrogène sulfuré les change en sulfures doubles. — Les vanadites alcalins sont les plus solubles.

Le *vanadite de potasse* cristallise en écailles brunes et brillantes. Il est très soluble dans l'eau pure et beaucoup plus à chaud qu'à froid; il ne se dissout pas dans l'alcool

Digitized by Google

anhydre; — on l'obtient en mêlant une dissolution chaude d'un sel de vanadium avec un petit excès de potasse, et laissant refroidir dans un flacon bouché.

Le *vanadite d'ammoniaque* est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau qui contient de l'ammoniaque en excès.

4°. *Vanadates.* — Il y a des *vanadates neutres* dans lesquels l'acide contient trois fois autant d'oxigène que la base, des *bivanadates* qui renferment deux fois autant d'acide que les premiers, et des *survanadates.* — Les vanadates neutres à bases incolores sont ordinairement jaunes; mais ceux qui renferment des bases fortes se décolorent spontanément et souvent en très peu de temps, surtout si l'on chauffe jusqu'à 100°. Cette décoloration paraît être un phénomène d'isomérisme. Les bivanadates à bases incolores sont orangés, et les survanadates sont d'un rouge-brun. — La plupart des vanadates sont solubles, mais en général ils ne se dissolvent que très lentement dans l'eau froide. La noix de galle les colore en bleu-noir. Composition.

Le *vanadate de potasse* neutre est très fusible. — Le *bivanadate* cristallise en larges feuilles ou en écailles de couleur orangée, brillantes et métalloïdes, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid, et insolubles dans l'alcool.

Le *vanadate de soude* neutre ressemble à celui de potasse. — Le *bivanadate* est très soluble, et se dépose, par évaporation, en grands cristaux transparens qui s'effleurissent à l'air sec. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Il est en grains cristallins ou en poudre blanche. Il jaunit à la chaleur de 30°, en perdant un peu d'ammoniaque.

Le *vanadate d'ammoniaque neutre* est soluble dans l'eau pure, beaucoup plus à chaud qu'à froid; mais il est à peu près insoluble dans l'eau saturée de sel ammoniac, et dans l'alcool. — Chauffé dans un creuset couvert, il laisse une masse noire que contient une quantité variable d'oxigène. — Par le grillage il se change en acide vanadique. — On le prépare en mettant des morceaux de sel ammoniac dans une dissolution de vanadate de potasse neutre.

Le *bivanadate d'ammoniaque* est en grains cristallins ou

Digitized by Google

en cristaux transparens d'un rouge-orange foncé. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, et insoluble dans l'alcool. — Le *survanadate d'ammoniaque* est en petits grains cubiques, de couleur brune.

Les *vanadates neutres* de cobalt, de zinc, de cadmium, d'urane, de deutoxide de mercure et d'argent, sont insolubles. Les vanadates neutres de plomb et de peroxide de fer sont très peu solubles.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

Caractères. 1°. *Sulfures.* — Le *sulfide vanadeux* préparé par *voie sèche* est pulvérulent, noir, non métallique. — Il brûle avec une flamme bleue. — L'acide nitrique le convertit en sulfate, mais il est insoluble dans les acides sulfurique et muriatique et dans les alcalis caustiques. — On l'obtient en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré sur du sous-oxide de vanadium chauffé au rouge. — Le même composé préparé par *voie humide* est d'un brun-noir et inaltérable à l'air. — Il est insoluble dans les acides muriatique et sulfurique. — Il se dissout au contraire très bien dans les alcalis et dans les hydro-sulfates, et colore les liqueurs en pourpre extrêmement riche; il se dissout aussi dans les carbonates alcalins, qu'il colore en jaune brunâtre. — On l'obtient en saturant les dissolutions alcalines par un acide. — Ce sulfure est composé de :

Préparation.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Vanadium.... | 0,6802 | — | 100 | $\dot{\dot{V}}$ |
| Soufre..... | 0,3198 | — | 47 | |

On obtient les *sulfo-vanadites* en traitant l'hydrate ou les sels d'oxide par les hydro-sulfates alcalins non sulfurés en excès.

2°. Le *sulfide vanadique* est brun, et jouit de propriétés analogues à celles du sulfide vanadeux, mais il perd du soufre par la chaleur, et ses dissolutions alcalines ont la couleur de la bière forte. Il est composé de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Vanadium.... | 0,5865 | — | 100 | $\dot{\dot{\dot{V}}}$ |
| Soufre..... | 0,4135 | — | 70,5 | |

On l'obtient en saturant d'acide un sulfo-vanadate.

On se procure les *sulfo-vanadates* en faisant passer de

Digitized by Google

l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de vanadate neutre, ou en dissolvant l'acide vanadique dans un hydrosulfate.

*Sulfates.* — Le *sulfate vanadique neutre* cristallise difficilement. Il est déliquescent, mais insoluble dans l'alcool anhydre. — Il se décompose, par la chaleur, en acides sulfurique et sulfureux, et en acide vanadique. — Il forme un sel soluble avec le sulfate de potasse.

Le *sulfate hypervanadique* est en paillettes cristallines d'un brun rougeâtre, très déliquescentes. — Il se combine avec le sulfate de potasse.

### ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure* a la couleur et le brillant de la plombagine. Il est infusible. — On l'obtient en chauffant le phosphate au contact du charbon.

*Phosphates.* — Le *phosphate vanadique* neutre ne cristallise que difficilement. Quand il a été calciné, il est insoluble dans l'eau. Il y a des sous-sels insolubles; l'acide nitrique les transforme en *phosphate hypervanadique.* — Le sel neutre est en petits cristaux grenus, d'un beau jaune de citron, et très peu soluble dans l'eau.

Il existe une *combinaison triple* d'acide vanadique, d'acide phosphorique et de silice, que l'on obtient en traitant par l'acide nitrique un mélange de vanadate, de phosphate et de silicate alcalin, évaporant à sec et lavant avec de l'eau. Cette combinaison est en paillettes très légères d'un jaune-citron. — Elle est soluble dans l'eau chaude, mais très peu soluble dans l'eau froide. — Le carbonate d'ammoniaque en sépare la silice. — Elle est composée de :

| | |
|---|---|
| Acide vanadique..... | 0,390 |
| Acide phosphorique.. | 0,300 |
| Silice..... | 0,195 |
| Eau..... | 0,115 |

*Arséniates.* — L'*arséniate vanadique* est très soluble dans l'eau, mais ne se dissout que lentement; il est insoluble dans l'alcool, — très soluble dans l'acide mu-

Digitized by Google

riatique. — L'acide nitrique le transforme en hypervanadate analogue à l'hyperphosphate.

*Nitrate.* — Le *nitrate* verdit par l'évaporation, et lorsqu'on le dessèche, il laisse de l'acide vanadique retenant une petite quantité d'acide nitrique. Le nitrate hypervanadique se décompose presque complètement par l'évaporation.

ARTICLE V. — *Composés chlorés et bromés.*

Préparation. 1°. On ne peut pas obtenir le *chlorure vanadique* à l'état anhydre; on l'obtient dissous dans l'eau, 1° en traitant l'acide vanadique par l'acide muriatique et un corps réductif, et alors il est bleu; 2°. en dissolvant l'oxide vanadique dans l'acide muriatique, et alors il est brun : les deux composés paraissent être identiques, et
Isomérisme. présenter un nouveau cas d'isomérisme. Les dissolutions ne cristallisent pas, et laissent par évaporation à sec des oxi-chlorures.

2°. Le *chloride vanadique* est un liquide d'un jaune pâle qui répand une fumée jaune rougeâtre dans l'air, mais qui ne bout pas à 100°. — Il absorbe le gaz ammoniac sec, avec lequel il forme un composé pulvérulent, blanc, volatil et complètement réductible par le gaz ammoniac sec. — Le chloride mêlé avec de l'eau devient rouge, et ensuite, par l'évaporation, il abandonne du chlore, devient
Préparation. vert, puis bleu, et se convertit en chlorure. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de sous-oxide de vanadium et de charbon.

Les *brômures, iodures* et *fluorures* ont beaucoup d'analogie avec les chlorures. On ne connaît pas les fluorures à l'état anhydre.

ARTICLE VI. *Composés borés et silicés.*

*Borate.* — Le *borate vanadique* est d'un gris brunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide borique.

*Silicate.* — Le *silicate vanadique* obtenu par double décomposition est grisâtre et verdit à l'air. La silice paraît avoir beaucoup d'affinité pour l'acide vanadique. — Le

Digitized by Google

composé est soluble dans les acides sulfurique et muriatique, et dans les alcalis : — on ne peut séparer exactement ses deux élémens qu'en les traitant par l'acide fluorique.

### ARTICLE VII. — *Composés carbonés.*

*Oxalates.* — L'*oxalate saturé* est incristallisable; l'*oxalate acide* cristallise. Ces sels peuvent former des composés solubles avec l'oxalate de potasse.

*Acétate.* — L'*acétate* est soluble, verdit par l'évaporation, et laisse pour résidu des cristaux cubiques et microscopiques d'un vert foncé, solubles dans l'eau. On ne peut obtenir l'acétate qu'en traitant l'hydrate par de l'acide acétique concentré.

*Succinate.* — Le *succinate* est pulvérulent, blanchâtre et presque insoluble; cependant les succinates ne troublent pas les dissolutions de vanadium.

*Benzoate.* — Le *benzoate* est pulvérulent, jaune et à peine soluble.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est très soluble, surtout à chaud, et incristallisable. L'ammoniaque ne trouble pas sa dissolution et fait passer sa couleur bleue au pourpre. Il forme un composé soluble avec le tartrate de potasse.

### ARTICLE VIII. — *Composés métalliques.*

*Chrômate.* — L'*acide chrômique* donne avec l'oxide de vanadium une dissolution jaune brunâtre, incristallisable, et dont l'hydrogène sulfuré précipite les deux métaux sous forme de masse verdâtre.

*Molybdate.* — Lorsqu'on mêle du molybdate d'ammoniaque avec du sulfate de vanadium, on obtient un liquide pourpre.

*Tungstate.* — Le *tungstate vanadique* préparé par double décomposition est d'un jaune brunâtre, et peu soluble; mais au contact de l'air l'oxide de vanadium s'acidifie, et la combinaison devient beaucoup plus soluble.



Digitized by Google

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

*Minéraux.* — Le *vanadium* existe dans les minerais de fer de Jaberg, mais il n'y est qu'en extrêmement petite quantité, et l'on ignore dans quel état il s'y trouve. Le seul minéral dans lequel il est partie essentielle est le prétendu sous-chrômate de plomb de Zimapan, au Mexique, dans lequel M. Delrio avait déjà annoncé en 1801 l'existence d'un nouveau métal qu'il avait nommé *érythronium* : c'est une masse cristalline blanche ou brune qui, d'après M. Wohler, est composée d'environ les trois quarts de son poids de vanadate sesqui-plombique et de chlorure de plomb bibasique, et qui contient presque toujours aussi un peu d'arséniate de plomb, d'hydrate de fer et d'alumine.

M. Johnston a reconnu l'existence du vanadate de plomb dans des minéraux qui proviennent de l'ancienne mine de Wanlock-Hende, près de South-Bridge en Angleterre. Cette substance se présente sous deux aspects : le plus communément elle est d'un jaune-paille ou brun rougeâtre, opaque, terne et fragile, en petits mamelons répandus sur la surface d'une calamine, et cristallisée en petits prismes à six pans groupés. Sa p. s. est de 7,23. Mais quelquefois elle est amorphe ou en grains arrondis, recouvrant la calamine comme une poudre noire, grise et poreuse et tout-à-fait semblable au peroxide de manganèse.

*Produits d'arts.* — Le vanadium que renferme le minerai de Jaberg passe dans la fonte, et par suite dans le fer et dans les scories d'affinage ; il se concentre dans ces dernières, et on l'en extrait comme nous allons le dire.

## SECTION IV.

### *Essais. — Préparation.*

*Essais.* — Le *vanadium* pouvant former des alliages fusibles avec les métaux, mais son oxide n'étant pas réductible par cémentation, il doit se comporter comme le chrôme dans les essais par *voie sèche*.

Digitized by Google

*Préparation.* — On prépare le vanadium métallique en réduisant l'acide vanadique par le potassium, ou le chloride ammoniacal par l'ammoniaque. 1°. Lorsqu'on emploie le potassium, on met dans un creuset de porcelaine des morceaux de ce métal et des morceaux d'acide vanadique préalablement fondu; on attache le couvercle, et l'on chauffe à la lampe; la réduction se fait instantanément et avec une sorte de détonation. On laisse refroidir, et on lave avec de l'eau. 2°. Pour extraire le vanadium du chloride ammoniacal, on introduit du chloride simple dans une boule de verre soufflée au milieu d'un tube, et l'on fait passer à travers ce tube du gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que le chloride soit saturé; alors on met une lampe à esprit de vin sous la boule, en continuant à faire passer le gaz, et la réduction a lieu.

Le vanadium se trouve dans les scories d'affinage à l'état d'acide vanadique, avec de la zircône, de l'acide phosphorique, etc.; on ne peut l'en extraire à l'état de pureté que par des moyens compliqués. Voici celui qu'a employé M. Sefstrom. On chauffe fortement, pendant une heure, 1 p. de scorie porphyrisée avec 1 p. de nitre et 2 p. de carbonate de soude; on broie la matière refroidie, on la lave à l'eau b. et l'on jette le résidu. La liqueur renferme l'acide vanadique, l'acide phosphorique, de la silice, de l'alumine et de la zircône. On la sature avec de l'acide nitrique, et l'on y ajoute ensuite du muriate de baryte ou de l'acétate de plomb, qui précipite les acides vanadique et phosphorique à l'état de vanadate impur; on fait digérer ce vanadate encore humide, avec de l'acide sulfurique concentré, et au bout de quelque temps on y ajoute de l'alcool, et on laisse encore digérer; l'acide vanadique se change par ce moyen en oxide qui reste dissous. On filtre la liqueur bleue, on l'évapore, et lorsqu'elle est concentrée on y ajoute un peu d'acide fluorique pour séparer la silice qu'elle contient, puis on conduit l'évaporation jusqu'à siccité, et l'on chauffe jusqu'au rouge. Il reste de l'acide vanadique qui contient de la zircône, de l'alumine et de la silice; pour le purifier on le fait fondre et on y ajoute du nitre par petites portions, jusqu'à ce que la matière fondue ne soit plus Extraction.



Digitized by Google

rouge. En traitant par l'eau, il se dissout du vanadate de potasse mêlé de phosphate; mais le résidu retient encore du vanadium, qu'on lui enlève, soit en le faisant digérer avec un hydro-sulfate, soit en le fondant avec un carbonate alcalin et du soufre, etc. Pour avoir l'acide vanadique pur et libre, on met dans la dissolution de vanadate de potasse des morceaux de sel ammoniac assez gros pour qu'ils ne se dissolvent pas en totalité, on recueille le vanadate d'ammoniaque qui se précipite; on le lave d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool à 0,86, et enfin on le chauffe doucement dans un creuset ouvert. Pour que l'acide vanadique soit pur il est essentiel que la dissolution de vanadate de potasse ne soit pas alcaline, sans quoi il se précipiterait du sous-phosphate d'ammoniaque avec le vanadate.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE IX.

## DU MOLYBDÈNE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Le *molybdène* a été découvert en 1718 par Scheele, dans un minéral que l'on confondait avant lui avec la plombagine et auquel il a donné, ainsi qu'au métal, le nom de molybdène, dérivé du nom grec de la plombagine. Ses propriétés ont été étudiées principalement par Bucholz et M. Berzelius. Découverte.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Le *molybdène* est extrêmement réfractaire : il ne se ramollit pas à 150° p. Bucholz dit cependant qu'il l'a obtenu en grains du poids de quelques grammes, et qu'il est alors d'un blanc d'argent mat, et susceptible de prendre le poli; il s'aplatit un peu sous le marteau avant de se rompre; sa cassure est à grains serrés. Quand il a été préparé à une basse température il est à l'état de poudre d'un gris cendré, prenant de l'éclat sous le frottement; chauffé très fortement, mais non fondu, il est en culots poreux et fusibles, s'égrenant entre les doigts, semblable à du platine en éponge, mais dans quelques parties blanc et éclatant comme l'argent. — Sa p. s. est, selon Bucholz, de 8,615 à 8,636. — Il est fixe. Caractères.

Il forme avec l'oxigène trois combinaisons distinctes, le *protoxide*, le *peroxide* et l'*acide molybdique*. En outre l'acide molybdique et le protoxide peuvent se combiner ensemble en deux proportions, et constituent des composés que l'on a appelés *oxide bleu* et *oxide vert*. Oxidage.

Le molybdène se ternit peu à peu au contact de l'air à la température ordinaire. Lorsqu'on le grille il devient d'abord Air.

Digitized by Google

brun, et puis bleuâtre; à la chaleur rouge il brûle avec fumée, et se convertit en acide. — Il ne décompose pas l'eau; mais lorsqu'on le fait bouillir pendant long-temps avec ce liquide il s'oxide en bleu à la faveur de l'air atmosphérique. — Il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide muriatique, ni par l'acide hydro-fluorique; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, avec dégagement de gaz sulfureux; la liqueur devient d'abord bleue, puis verte, et enfin brune. L'acide nitrique le dissout facilement, même à froid: si le métal est en excès il se forme du nitrate de peroxide; dans le cas contraire il se produit de l'acide molybdique. Les acides phosphorique, borique, acétique, succinique et tartrique, même bouillans, ne l'attaquent que très faiblement. L'acide arsénique en dissolution et bouillant l'attaque, et la liqueur devient bleue. Les alcalis caustiques liquides ne l'oxident pas; par *voie sèche* ils l'attaquent lentement. — Le nitre le convertit en acide molybdique.

Eau. Acides. Alcalis.

Le soufre se combine avec le molybdène à l'aide de la chaleur; — il en est de même du phosphore et de l'arsenic, selon Pelletier. — Le chlore liquide le dissout en formant une liqueur bleue; le chlore gazeux le brûle à l'aide de la chaleur, avec flamme rouge, et le convertit en deutochlorure. — Le molybdène peut s'allier avec la plupart des métaux. En général il n'altère ni leur couleur ni leur malléabilité, et il leur donne de la dureté. — Son atome pèse 598,520 Mo.

Gazolites. Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

1°. Le *protoxide* de molybdène est noir. Chauffé au contact de l'air il s'embrase, et se change en peroxide. — Son *hydrate* est d'un brun tellement foncé qu'il paraît noir; quand on le chauffe au contact de l'air il se peroxide de même en partie, et pour le convertir en protoxide anhydre il est nécessaire de le chauffer dans le vide. Dès que les dernières portions d'eau sont séparées, à la chaleur rouge, l'oxide devient incandescent, mais sans changer de nature

Digitized by Google

— Les acides dissolvent facilement l'hydrate, mais ils n'ont aucune action sur l'oxide. — Ils ne sont solubles ni l'un ni l'autre, ni dans l'ammoniaque ni dans les alcalis fixes caustiques; mais l'hydrate se dissout bien dans les carbonates d'ammoniaque; il se sépare de cette dissolution par l'ébullition.

Le protoxide de molybdène est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène.... | 0,8568 | — | 100 | $Mo$ |
| Oxigène..... | 0,1432 | — | 16,71 | |

il se produit toutes les fois que l'on traite un sel de protoxide ou une dissolution d'acide molybdique dans l'acide muriatique par l'un des métaux qui décomposent l'eau. Pour le préparer on dissout un molybdate alcalin dans l'acide muriatique; on plonge dans la liqueur un barreau de de zinc jusqu'à ce qu'il commence à s'y former un dépôt; puis on précipite l'oxide de molybdène par l'ammoniaque, et on lave avec un excès de cet alcali pour enlever la portion d'oxide de zinc qui a pu se précipiter en même temps. — On l'obtient plus pur en se servant, pour le produire, d'un amalgame de potassium peu riche en potassium, au lieu de zinc. — On peut aussi le préparer en laissant digérer pendant un temps suffisant de l'acide muriatique dans lequel on met une lame de zinc sur de l'acide molybdique : il conserve alors la forme cristalline de l'acide; mais dans cet état il s'altère très promptement à l'air. Préparation.

2°. Le *peroxide* est d'un brun noir ou d'un brun pourpre et brillant. — Il ne se dissout pas dans les acides; mais l'acide nitrique le convertit en acide molybdique à l'aide de la chaleur. — Le chlore le transforme en acide molybdique et en perchlorure. — Son *hydrate* est couleur de rouille absolument de la même nuance que l'hydrate de fer. Chauffé dans le vide il perd son eau, et se change en peroxide anhydre; mais lorsqu'on le dessèche au contact de l'air il absorbe de l'oxigène, et devient bleu. A l'état récent et humide il est soluble dans l'eau pure; la dissolution est jaune; elle a une saveur faible légèrement astringente et métallique, et elle rougit sensiblement le tournesol. Il est aussi un peu soluble dans l'alcool; mais il est Caractères.

Digitized by Google

insoluble dans l'eau qui contient des substances salines. L'hydrate desséché est insoluble même dans l'eau pure. — Il forme avec les acides de véritables sels qui sont cristallisables. — Il ne se dissout pas dans les alcalis caustiques; mais les carbonates alcalins le dissolvent aisément lorsqu'il est à l'état naissant, il se précipite de ces dissolutions par l'ébullition.

Composition. Le peroxide anhydre est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène.... | 0,7495 | — | 100 | $\ddot{M}o$ |
| Oxigène ..... | 0,2505 | — | 33,40 | |

Préparation. Pour préparer cet oxide on calcine dans un creuset de platine couvert un mélange de 2 p. de molybdate de potasse ou de soude, et de 1 p. de sel ammoniac, et on lave le résidu d'abord avec de l'eau, pour dissoudre le chlorure alcalin, et ensuite avec une dissolution faible de potasse caustique, pour enlever l'acide molybdique dont l'oxide peut être mélangé. — On obtient l'hydrate en précipitant un sel par l'ammoniaque, et lavant d'abord avec de l'eau chargée de sel ammoniac et ensuite avec de l'alcool.

Caractères. 3°. *Acide molybdique.* — L'*acide molybdique* est blanc, graisseux au toucher, poreux et grenu, lorsqu'il n'a été ni fondu ni sublimé. — Il se fond, au rouge naissant, en un liquide jaune, et se prend par refroidissement en une masse blanche rayonnée. Il supporte la chaleur rouge sans se volatiliser dans un vase clos; mais en vase ouvert il commence à fumer aussitôt qu'il se fond; les vapeurs se condensent en écailles brillantes un peu jaunâtres. — Il a une saveur âcre et métallique. — Sa p. s. est de 3,49. — Il est soluble dans 500 à 600 p. d'eau; la dissolution rougit le tournesol; mais il ne forme pas d'hydrate. — Il se dissout dans tous les acides lorsqu'il n'a pas été calciné, et forme avec eux des composés particuliers. Ses dissolutions dans l'acide muriatique donnent avec l'hydrogène sulfuré du soufre et une liqueur bleue qui devient ensuite verte, et finit par laisser déposer du deutosulfure gris. — Il est très soluble dans les alcalis et dans la crème de tartre; et on l'obtient combiné avec toutes les bases par double décomposition.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe de l'acide molybdique au blanc naissant, dans un creuset brasqué, il se réduit en métal en passant successivement par tous les degrés inférieurs d'oxidation avant que la réduction soit complète. L'oxide qui reste au centre de la masse se dissout dans l'acide muriatique concentré, et donne une liqueur d'un très beau vert d'herbe, dans laquelle le prussiate de potasse forme un précipité vert foncé. — L'acide molybdique passe au bleu dans une multitude de circonstances, en perdant de l'oxigène. Cet effet a lieu par l'exposition de ses dissolutions aux rayons solaires, par l'ébullition prolongée, par le contact du fer, du zinc, de l'étain; par le protochlorure d'étain, le protosulfate de fer, l'hydrogène sulfuré, etc. Réductifs.

Quand on chauffe de l'acide molybdique en vase clos, avec du sel ammoniac, il se change en protoxide noir mêlé peut-être d'un peu de molybdène métallique, et il s'en volatilise une certaine quantité à l'état de chlorure et de perchlorure. Sel ammoniac.

Au chalumeau, l'acide molybdique chauffé sans addition sur la feuille de platine, se fond avec fumée; au feu de réduction il devient d'abord bleu, puis brun. Sur le charbon il est absorbé et réduit. — avec le borax, sur le fil de platine, au dard extérieur, il donne un verre transparent; sur le charbon, au dard intérieur, ce verre devient brun sale transparent, s'il contient peu de molybdène, et opaque rempli d'une multitude d'écailles brunes d'oxide, si l'acide molybdique a été employé en grande quantité. — Avec le sel de phosphore il donne, sur le fil de platine, au dard extérieur, un verre transparent; et au dard intérieur ou sur le charbon, à un feu quelconque, il produit un verre opaque et d'un bleu noir tant qu'il est chaud, mais transparent et du plus beau vert de chrôme quand il est refroidi : l'addition de l'étain n'altère pas sa couleur. — Avec la soude, sur le platine, l'acide molybdique donne un verre blanc de lait qui au feu de réduction se change en verre brun opaque qui contient un mélange de molybdène et d'oxide; sur le charbon il est absorbé et réduit à l'état métallique. Chalumeau.

Digitized by Google

Composition. Cet acide est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène.... | 0,6661 | — | 100 | $\dot{M}o$ |
| Oxigène..... | 0,3339 | — | 50,12 | |

Préparation. On le prépare, 1°. en traitant du molybdène métallique ou du peroxide de molybdène par l'acide nitrique, évaporant à sec, et calcinant à une douce chaleur; 2°. en grillant du sulfure de molybdène à une température qui n'excède pas le rouge naissant, et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux; 3°. en traitant le sulfure de molybdène par l'acide nitrique, évaporant à sec, et calcinant. — Comme le sulfure natif de molybdène dont on se sert pour ces préparations est toujours mélangé de gangues pierreuses et très souvent d'oxide de fer et d'oxide de manganèse, il faut commencer par faire bouillir le minerai pulvérisé, avec de l'acide muriatique, pour dissoudre ces métaux; puis après le grillage ou le traitement par l'acide nitrique, on fait digérer le résidu avec de l'ammoniaque, qui dissout l'acide molybdique. On évapore à sec, et l'on calcine le résidu à une chaleur ménagée, dans un creuset non couvert : si l'oxide est bleuâtre, on le traite par l'acide nitrique, et on le calcine de nouveau. Lorsque le minerai n'est pas purgé de fer, ou lorsqu'il renferme des pyrites, le molybdate d'ammoniaque contient un peu de fer et de manganèse; dans ce cas il faut l'évaporer au contact de l'air pour suroxider le manganèse, le dessécher un peu, le redissoudre, et réitérer ces opérations autant de fois que cela paraît nécessaire. — Quand on traite le sulfure de molybdène par l'acide nitrique, il se forme de l'acide sulfurique qu'il est impossible d'expulser par la chaleur sans perdre de l'acide molybdique; dans ce cas, après qu'on a évaporé à sec, on lave avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dissolve presque plus rien, et en calcinant le résidu, on a, d'une part, de l'acide molybdique pur, et, d'un autre côté, une dissolution de cet acide dans l'acide sulfurique.

4°. *Oxide bleu.* — L'*oxide bleu* a été découvert par Bucholz, et M. Berzelius a fait voir que c'était une combinaison définie d'acide molybdique et de peroxide de molybdène. — A l'état anhydre il est d'un bleu brunâtre et insoluble dans l'eau; mais à l'état d'hydrate il est d'un bleu

Caractères.

Digitized by Google

pur et ressemble absolument à l'indigo. — Il se dissout dans l'eau pure ; la dissolution est d'un bleu très intense ; elle rougit le tournesol, et elle a une saveur astringente et métallique ; elle ne s'altère pas sensiblement à l'air ; toutes les substances salines en précipitent l'hydrate dissous. Cet hydrate est soluble aussi dans l'alcool. — Il forme avec les acides des dissolutions bleues qui laissent une matière sirupeuse bleue par l'évaporation. — Les alcalis caustiques décolorent immédiatement l'oxide bleu en le décomposant ; il se dissout du molybdate alcalin, et il reste du peroxide pur.

L'oxide est composé, selon M. Berzelius, de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide molybdique..... | 0,83 | Molybdène..... | 0,673 |
| Peroxide de molybdène. | 0,17 | Oxigène..... | 0,323 |

L'acide contient six fois autant d'oxigène que l'oxide.

On le prépare, 1°. en triturant ensemble 1 p. de molybdène métallique et 2 p. d'acide molybdique, ou 3 p. de peroxide de molybdène et 4 p. d'acide molybdique, faisant bouillir pendant un certain temps, et évaporant la dissolution bleue à une chaleur très faible. 2°. En versant goutte à goutte une dissolution de deutochlorure de molybdène dans une dissolution peu étendue de molybdate d'ammoniaque cristallisé, l'hydrate bleu se dépose à l'état pulvérulent. On le lave d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, et ensuite avec un peu d'eau. Pour avoir l'oxide anhydre il faut chauffer l'hydrate dans le vide. Préparation.

On emploie quelquefois dans la peinture une couleur bleue dont l'hydrate bleu est la base : on la prépare, 1°. en précipitant une dissolution d'acide molybdique aiguisée d'acide muriatique par une lame d'étain ; 2°. selon Richter, en précipitant une dissolution de molybdate de chaux par le protochlorure d'étain : on a donné au précipité le nom de *carmin bleu ;* 3°. selon Ilsemann, en faisant bouillir du sulfure de molybdène avec seize fois son poids d'eau, réduisant le volume du liquide au tiers par l'évaporation, y ajoutant quelques gouttes d'acide muriatique et y mettant ensuite un quatre-vingtième de son poids d'étain métallique : la matière bleue se dépose au bout de quelques jours. Au lieu d'étain on peut se servir de mercure, de plomb, de nickel, Usage.

Digitized by Google

d'arsenic et même d'argent. Le cobalt et l'antimoine donnent un bleu foncé; le zinc et le bismuth un bleu clair; le fer un bleu d'acier; l'or et le platine n'en donnent pas.

Toutes ces couleurs bleues sont des mélanges d'hydrate bleu et de molybdate du métal décomposant.

5°. *Oxide vert.* — L'*oxide vert* est aussi une combinaison d'acide molybdique et de peroxide de molybdène, mais il renferme une plus forte proportion d'oxide que l'oxide bleu. — Il est insoluble dans les dissolutions salines; l'eau pure le décompose en peroxide et oxide bleu. — Préparation. On l'obtient, selon M. Berzelius, qui l'a découvert, 1°. en laissant digérer ensemble, dans un flacon bien bouché, un mélange d'acide molybdique, de molybdène et d'eau; 2°. en précipitant par l'ammoniaque un sel de peroxide avec excès de base. 3°. On a vu plus haut qu'il se produit aussi lorsqu'on cémente de l'acide molybdique dans du charbon.

§ 2. — Sels.

Le *molybdène* fournit des sels à base de protoxide, à base de peroxide et à radical d'acide molybdique.

1°. *Sels de protoxide.* — Les *sels de protoxide* sont noirs ou pourpres; ils colorent les dissolutions en noir intense ou en gris-brun. — Leur saveur est astringente. — Ils s'altèrent moins facilement que les sels de peroxide. — Les carbonates y forment des précipités brun-noir solubles dans le carbonate d'ammoniaque; les hydro-sulfates, des précipités jaune-brun, solubles dans un excès de précipitant. —Le prussiate de potasse les précipite; mais le précipité est soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de prussiate.— — Le sulfate, le nitrate, l'oxalate double potassique, sont solubles. — Le borate, l'acétate, le succinate, le tartrate et l'oxalate simple sont insolubles.

2°. *Sels de peroxide.* — Les *sels de peroxide* sont rouges lorsqu'ils contiennent de l'eau de cristallisation, et presque noirs quand ils sont anhydres. — Ils ont une grande tendance à bleuir lorsqu'on évapore leur dissolution à une température élevée. — Une lame de zinc y forme des pré-

Digitized by Google

cipités noirs de protoxide mêlé d'oxide de zinc. — Les alcalis fixes caustiques et l'ammoniaque en précipitent l'oxide à l'état d'hydrate, mais seulement quand les liqueurs sont concentrées, et qu'on met un excès d'alcali, parce que cet hydrate est soluble dans l'eau pure. — Les carbonates alcalins en précipitent aussi de l'hydrate, mais un excès de carbonate le redissout. — Le prussiate de potasse y forme des précipités bruns foncés, solubles dans un excès de prussiate, et décomposable par l'ammoniaque. — L'infusion de noix de galle leur communique une couleur jaune de feu passant au brun.

3°. *Molybdates*. — Les *molybdates* alcalins sont incolores, et solubles dans l'eau. — Les acides forment dans leurs dissolutions des précipités blancs qui sont des composés d'acide molybdique, d'alcali et de l'acide précipitant, et qui se dissolvent dans un excès d'acide.

L'hydrogène sulfuré transforme les sels neutres en sulfo-sels, sans qu'il se forme de précipité; mais quand on décompose un bimolybdate par ce gaz, on obtient une liqueur trouble qui consiste en une solution de sulfo-sel neutre, et un précipité de sulfo-sel sursaturé de persulfure de molybdène. Si l'on fait bouillir le tout en vase clos, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et le précipité augmente. Si, après avoir décanté la liqueur, on lave le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à donner un précipité floconneux avec l'acide muriatique, ce dépôt n'est plus composé que de sulfure gris et d'hypersulfo-molybdate alcalin; substances que l'on peut séparer l'une de l'autre au moyen de l'eau. — Les molybdates ne sont pas précipités par les hydro-sulfates alcalins; mais si l'on ajoute un acide au mélange, il se fait un dépôt de sulfure brun-marron. — L'acide sulfureux les fait devenir bleus. — Quand on met du zinc, de l'étain et d'autres métaux très oxidables, dans une dissolution de molybdate sursaturée d'acide muriatique, la liqueur devient bleue, puis rouge, puis noire; et au bout d'un certain temps il s'en précipite de l'hydrate de protoxide de molybdène, et elle se décolore tout-à-fait. — Quand on fait digérer un molybdate mêlé d'acide muriati-

Digitized by Google

que, avec du molybdène, de l'oxide molybdeux ou de l'oxide molybdique, il se produit une dissolution bleue que la potasse décolore en en précipitant de l'hydrate d'oxide molybdeux.

Le prussiate de potasse jaune ou rouge précipite les dissolutions acides de molybdate en brun-rouge; le précipité est soluble dans l'ammoniaque en une liqueur de couleur claire, et la noix de galle les précipite en brun noirâtre.

Quant aux molybdates autres que les sels alcalins, les uns sont solubles dans l'eau et les autres insolubles. Ces derniers sont solubles dans les acides forts. — L'acide nitrique décompose totalement les molybdates terreux. — Le sulfate acide de potasse rend les molybdates entièrement solubles dans l'eau.

Préparation. On obtient les molybdates solubles au moyen des bases et de l'acide molybdique, et les autres par double décomposition.

Composition. Dans les molybdates neutres la quantité d'oxigène de la base est à la quantité d'oxigène de l'acide :: 1 : 3, et à la quantité d'acide :: 1 : 8,96. 100 d'acide saturent une quantité de base qui contient 11,13 d'oxigène. Il y a des sels qui contiennent deux fois autant d'acide que les sels neutres.

*Le molybdate de potasse* cristallise en petites lames rhomboïdales entre-croisées, très solubles dans l'eau, fusibles sans boursouflement.

Le *molybdate de soude* est très soluble, et sa dissolution donne par évaporation des cristaux transparens, inaltérables à l'air.

Le *molybdate d'ammoniaque* est très soluble; sa dissolution devient acide par l'évaporation, et finit par se prendre en magma; mais si l'on a soin de tenir la liqueur alcaline en y ajoutant de l'ammoniaque de temps en temps, elle fournit des cristaux de sel neutre. — Ce sel est aisément décomposé par la chaleur : en vase clos, il laisse pour résidu du peroxide de molybdène en écailles cristallines d'un rouge de cuivre foncé métallique, mélangé d'une certaine quantité d'acide molybdique.

Le *molybdate de baryte* est insoluble dans l'eau, mais

Digitized by Google

très soluble dans les acides. Lorsqu'on sature sa dissolution d'ammoniaque, le sel qui se précipite est neutre et contient :

| | |
|---|---|
| Baryte..... | 0,5162 |
| Acide molybdique.. | 0,4838 |

mais il en reste une certaine quantité dans la liqueur.

Les *molybdates de strontiane*, de *chaux*, de *magnésie* et d'*alumine* sont solubles.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* — Il y a trois *sulfures* de molybdène qui correspondent, le premier au peroxide, le deuxième à l'acide molybdique, et le troisième à un degré d'oxidation plus avancé qui n'a pas été observé.

1°. Le *deutosulfure* (*sulfure molybdique*) préparé artificiellement est pulvérulent et noir : celui qui se trouve dans la nature est d'un gris métalloïde semblable à la plombagine. — Ce sulfure est infusible, fixe, et inaltérable par la chaleur. — Il se grille facilement, avec dégagement de gaz sulfureux, et il se change en acide molybdique jaunâtre qui retient de l'acide sulfurique en combinaison si l'on ne le chauffe pas jusqu'au rouge. — L'acide nitrique l'attaque facilement; l'eau régale le dissout; l'acide sulfurique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de gaz sulfureux, et la liqueur se colore en bleu. — Il est à peine attaqué par les alcalis caustiques en dissolution; mais par *voie sèche* il est décomposé. — Il est insoluble dans les hydro-sulfates; mais lorsqu'on le fait digérer avec un persulfure alcalin, il se forme une certaine quantité de sulfomolybdate. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Molybdène..... | 0,598 — | 100 | $\ddot{M}o$ |
| Soufre..... | 0,402 — | 67,0 | |

On peut le préparer en chauffant en vase clos 1 p. de molybdène avec 3 p. de soufre, ou 1 p. d'acide molybdique avec 5 p. de ce combustible : on peut substituer avec avantage le cinabre au soufre. Préparation.

2°. Le *tritosulfure* (*sulfide molybdique*) est d'un brun foncé presque noir. — La chaleur en sépare du soufre et Caractères.

Digitized by Google

l'amène à l'état de *deutosulfure*. — Il ne se dissout dans les alcalis caustiques qu'à l'aide de l'ébullition ; quand la liqueur est concentrée, il se transforme en deutosulfure insoluble et en persulfure qui reste dissous. — Il se dissout facilement à l'aide de la chaleur dans les protosulfures et dans les hydro-sulfates, mais il est insoluble dans les sulfures plus sulfurés. Il se combine avec la plupart des sulfures électro-négatifs, et constitue avec ces sulfures les composés que l'on nomme *sulfo-molybdates*. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène.. | 0,4979 | — | 100 | $\dddot{Mo}$ |
| Soufre..... | 0,5021 | — | 100,5 | |

Préparation. On l'obtient on sursaturant d'acide muriatique une dissolution de sulfo-molybdate bien pur et faisant digérer le résidu avec le même acide.

Caractères. *Sulfo-molybdates*. — Les *sulfo-molybdates alcalins* sont d'un beau rouge. Un excès de sulfure de molybdène ou la présence du sulfure de fer les rend bruns. — Par la calcination ils se décomposent en totalité ou en partie en deutosulfure de molybdène et deutosulfure alcalin. Par l'ébullition ils se décomposent aussi ; mais les produits sont du deutosulfure de molybdène et un hypersulfo-molybdate. Les sulfo-molybdates dont la base est faible se changent en un mélange de sulfures au *minimum*, et il y a dégagement de soufre.

Caractères. Le *sulfo-molybdate potassique* se présente en cristaux anhydres d'un rouge foncé, doués d'un reflet métallique du plus beau vert. — Par la calcination il s'en décompose plus de la moitié ; mais lorsqu'il est mêlé avec un excès de deutosulfure il ne s'en décompose pas du tout. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfure de potassium..... | 0,3657 | — | 1 at |
| Deutosulfure de Molybdène.. | 0,6343 | — | 2 |

Préparation. Voici comment on le prépare, selon M. Berzelius. On mêle du carbonate de potasse avec un peu plus de soufre qu'il n'en faut pour le transformer en persulfure, et avec une certaine quantité de charbon en poudre, pour empêcher la formation du sulfate de potasse ; on y ajoute un grand excès

Digitized by Google

de sulfure de molybdène natif pulvérisé, et l'on chauffe dans un creuset de terre couvert, en ménageant le feu dans le commencement. Lorsqu'il ne se dégage plus de soufre, on chauffe jusqu'au rouge d'abord, et ensuite jusqu'au blanc, et l'on soutient cette température tant que l'on ressent l'odeur de l'acide sulfureux : l'excès de soufre produit du tritosulfure de molybdène qui chasse de la combinaison alcaline 3 atomes de soufre. La substance froide est noire et poreuse ; on la lave, et l'on fait rapprocher la dissolution dans un vase étroit, à la chaleur de 40°, pour faire cristalliser le sel.

Le *sulfo-molybdate sodique* est plus soluble que le précédent, et cristallise difficilement. — Il se décompose presqu'en totalité par la calcination, même lorsqu'il y a excès de sulfure de molybdène.

Le *sulfo-molybdate ammonique* est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. — On l'obtient, 1°. en saturant d'hydrogène sulfuré une dissolution de molybdate neutre d'ammoniaque ; 2°. en dissolvant de l'acide molybdique dans l'hydro-sulfate d'ammoniaque ; 3°. ou en dissolvant du tritosulfure de molybdène dans le même hydrosulfate. Préparation.

3°. Le *persulfure de molybdène* (*hypersulfide*) récent et humide, est floconneux, d'un beau rouge et translucide ; desséché, il est d'un gris foncé métallique ; sa poussière est d'un brun-canelle. — La chaleur en dégage du soufre et le transforme en deutosulfure gris. Il retient opiniâtrément une certaine quantité d'eau. — Il est soluble dans les hydrosulfates. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène . . | 0,4265 | — | 100 | $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Mo}$ |
| Soufre. . . . . | 0,5735 | — | 134,46 | |

On l'obtient en précipitant une dissolution d'hypersulfomolybdate par l'acide muriatique. Préparation.

*Hipersulfo-molybdates*. — Tous les *hypersulfo-molybdates* sont rouges ou oranges. — Ils se distinguent des sulfomolybdates par la difficulté avec laquelle ils se dissolvent dans l'eau froide, principalement lorsque celle-ci contient Caractères.



Digitized by Google

une base libre ou un sel. — Ils se décomposent par la distillation, même celui qui est à base de sulfure de potassium, lequel finit par donner du deutosulfure gris et du tritosulfure alcalin exempt de molybdène.

Préparation. Pour préparer le *sel potassique* on fait bouillir pendant long-temps une dissolution d'hydro-sulfate de potasse sur du persulfure molybdique en excès; il en résulte un dépôt qui est un mélange de deutosulfure gris et d'hypersulfo-molybdate; on lave ce dépôt à l'eau f.; puis, en le traitant par l'eau b., on dissout l'hypersulfo-molybdate.

On obtient le *sel ammonique* en versant de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur du persulfure de molybdène encore humide. Il est soluble dans l'eau b.

*Sulfate.* — Le *sulfate* de peroxide de molybdène est noir. Il se dissout dans l'eau; ses dissolutions sont rouges.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphate.* — Le *phosphate* est floconneux, d'un rouge clair, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide phosphorique.

*Arséniate.* — *L'arséniate* est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide; ses dissolutions ont une grande tendance à devenir bleues par l'évaporation. Il donne une dissolution permanente rouge dans l'ammoniaque.

*Nitrate.* — Le *nitrate* se décompose, par l'évaporation, en acide molybdique.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, iodés et fluorés.*

*Chlorures.* — On connaît trois *chlorures* qui correspondent aux oxides.

1°. Le *protochlorure* est très soluble et incristallisable. Sa dissolution est d'une couleur très foncée et à peine transparente. — Il peut se combiner avec le chlorure de potassium. — On l'obtient en traitant l'hydrate de protoxide par l'acide muriatique.

Caractères.

2°. Le *deutochlorure* est en cristaux d'un noir métal-

Digitized by Google

loïde tout-à-fait semblable à l'iode, très fusible et très volatil; ses vapeurs sont d'un rouge extrêmement foncé. — Quand on l'expose à l'air il tombe en déliquescence et devient successivement bleu, vert, rouge, et enfin jaune. — Il se dissout dans l'eau avec violence et sans éprouver de décomposition, et l'on peut le régénérer en évaporant la liqueur à sec. — Il se combine avec le sel ammoniac, mais non pas avec les chlorures alcalins. — Il peut dissoudre l'oxide de molybdène à l'état d'hydrate, et forme alors un oxi-chlorure très soluble et incristallisable. — Il doit être composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène. | 0,403 | — | 100 | $Mo\ Ch^1$ |
| Chlore.... | 0,507 | — | 125,8 | |

On le prépare en faisant passer du chlore sur du molybdène métallique chauffé au rouge. Préparation.

3°. Le *perchlorure* est en cristaux blancs, infusible, volatil, soluble dans l'eau et dans l'alcool. — Le prussiate de potasse forme dans ses dissolutions des précipités d'un rouge-brun, solubles dans un excès de prussiate. — Il paraît pouvoir se combiner avec l'acide molybdique; car quand on laisse exposée à l'air une dissolution de deutochlorure, elle absorbe de l'oxigène, et finit par se recouvrir d'une substance blanche qui se dissout dans l'eau en se transformant en acides molybdique et hydro-chlorique. — Il doit être composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène... | 0,310 | — | 100 | $Mo\ Ch^6$ |
| Chlore..... | 0,690 | — | 222,6 | |

On l'obtient en traitant le deutoxide de molybdène par le chlore, ou en dissolvant l'acide molybdique dans l'acide muriatique. Préparation.

*Iodure.* — Le *deutoiodure* est soluble, et donne par l'évaporation des cristaux d'un rouge-brun qui doivent contenir de l'eau, puisqu'ils se décomposent par la chaleur en oxide de molybdène et en acide hydriodique. — L'iodure est décomposé par le grillage, avec dégagement d'iode.

*Fluorures.* — Le *deutofluorure* est très soluble, et colore l'eau en rouge. La dissolution donne par l'évaporation



Digitized by Google

des cristaux noirs, décomposables par la chaleur en oxide de molybdène et acide hydro-fluorique.

*Fluo-molybdates.* — Les dissolutions de fluorure de molybdène forment avec les bases des fluo-molybdates qui paraissent être des composés d'oxi-fluorures doubles.

Le *fluo-molybdate potassique* cristallise en écailles. En perdant son eau de cristallisation il devient d'un jaune-gris. On peut le fondre sans le décomposer ; il est alors d'un jaune-brun.

ARTICLE VI. — *Composés borés et carbonés.*

*Borate.* — Le *borate de deutoxide* est couleur de rouille, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide borique.

*Oxalate.* — L'*oxalate* donne des cristaux d'un beau noir et qui colorent l'eau en rouge. L'ammoniaque sans excès précipite de la dissolution un sous-sel d'un rouge de brique pâle.

*Acétate.* — L'*acétate* est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique, qu'il colore en jaune. La liqueur devient gélatineuse par le refroidissement.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est d'un rouge pâle, soluble, incristallisable ; il forme un sel double avec le tartrate de potasse.

*Succinate.* — Le *succinate* a les mêmes propriétés que l'acétate.

ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

*Alliages.* — Le *molybdène* s'allie très bien avec la plupart des métaux, et forme avec un grand nombre des composés fusibles. En général il n'altère pas leur couleur, et il ne détruit pas leur malléabilité. (Voy. *Fer, Étain, Cuivre, Plomb, Argent,* etc.

*Sels.* — Le *chrômate* est jaune et soluble. L'ammoniaque forme dans les dissolutions des précipités floconneux jaunes grisâtres qui sont des sous-chrômates.

Le *tungstate* est soluble, et donne à l'eau une couleur pourpre excessivement foncée. Il peut être précipité de cette solution par le sel ammoniac. L'alcool à 0,80 ne

Digitized by Google

le dissout pas. Par son exposition à l'air elle absorbe de l'oxigène, et se décolore en se changeant en un composé soluble d'acide tungstique et d'acide molybdique. L'ammoniaque précipite des dissolutions de tungstate de molybdène une poudre blanche qui est un tungstate double.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

*Minéraux.* — Le *molybdène* ne contient que trois espèces, qui sont :

1°. L'*acide molybdique*,

2°. Le *molybdate de plomb* ou *plomb jaune*,

3°. Et le *sulfure de molybdène*.

Ces minéraux sont rares, et ne se trouvent en général que disséminés. Ils appartiennent exclusivement aux terrains anciens. Gisement.

1°. *Acide molybdique.* — Cette espèce forme des efflorescences blanches ou jaunâtres superficielles : elle provient évidemment de la décomposition spontanée du sulfure : on ne l'a observée jusqu'à présent qu'en très petite quantité.

2°. *Molybdate de plomb.* (Voy. *Plomb.*)

3°. *Sulfure de molybdène.* — Ce minéral est d'un gris de plomb un peu bleuâtre doué d'un léger éclat métallique comme la plombagine, fragile, lamelleux ou grenu, onctueux au toucher, assez tendre pour être entamé par le couteau. Il tache les doigts et la porcelaine en noir bleuâtre. — On le trouve quelquefois cristallisé en tables ou en prismes à six pans ; sa forme primitive est un rhomboïde. — Sa p. s. est de 4,571. Caractères.

Au chalumeau, sur le charbon, il fume, donne l'odeur d'acide sulfureux, et laisse autour de lui un dépôt pulvérulent. — Dans le tube ouvert il ne donne pas de sublimé, mais il ternit le verre. — Il détone et se fond avec le nitre. — Il n'est altéré ni par le borax ni par le sel de phosphore. — Il se dissout avec effervescence dans le carbonate de soude, et donne un bouton rougeâtre nacré.

Sa composition est la même que celle du deutosulfure. —

Digitized by Google

On le trouve disséminé dans le granite, etc., ou accompagnant les minerais d'étain en Saxe, en Bohème, etc.

*Produits d'arts.* — Le molybdène se rencontre quelquefois, mais seulement en très petite quantité, dans quelques produits métallurgiques provenant des minerais d'étain. (Voy. *Étain.*)

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essais.*—Le molybdène se comporte dans les opérations de la *voie sèche* absolument comme le tungstène (Voy. p. 66.) Tout ce que nous dirons de ce dernier métal s'applique donc au premier. Il est essentiel seulement de faire remarquer que l'acide molybdique étant très volatil, on ne pourrait pas en réduire par cémentation une masse un peu considérable sans s'exposer à en perdre, parce que les parties situées au centre de la masse pourraient se sublimer avant d'avoir été atteintes par la cémentation : il faudrait donc dans ce cas mêler à la matière une certaine quantité de charbon en poudre ou un flux réductif. Pour essayer le sulfure il faudrait commencer par le transformer en acide en le grillant complètement, mais à une chaleur ménagée, etc.

*Préparation.* — On obtient le molybdène métallique pur, 1°. en réduisant l'acide molybdique par le gaz hydrogène; 2°. en réduisant le même acide dans un creuset brasqué, à une chaleur graduée jusqu'au rouge-blanc; 3°. en opérant la même réduction par cémentation à une haute température. Lorsque l'on veut avoir le métal en culot aggloméré, on peut substituer dans ces préparations les molybdates alcalins à l'acide molybdique.

Digitized by Google

# CHAPITRE X.

## DU TUNGSTÈNE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Le *tungstène* a été découvert en 1781, par Scheele, dans un minéral qui portait alors ce nom, et qu'on appelle maintenant *tungstate de chaux*. Ses propriétés ont été étudiées par les frères d'Elhuyart, Vauquelin et Hecht, Berzelius, Wohler, etc. Découverte.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Le *tungstène* préparé à une température basse est pulvérulent, d'un gris plus ou moins foncé, et susceptible de prendre par le frottement l'éclat métallique et la couleur du fer. Lorsqu'il a été obtenu à la chaleur de 150° p., il est en masse agglomérée, mais poreuse, cassante et même friable, composée de grains et de petits globules cristallins brillans, et tellement dur que la lime l'attaque à peine. On prétend qu'en le chauffant aussi fortement qu'il est possible de le faire dans un fourneau d'essai, on peut le réduire en culot, et qu'il ressemble alors à la fonte, mais qu'il est très cassant; — néanmoins on peut le regarder comme à peu près infusible, puisqu'il exige pour se réduire en culot, une chaleur plus forte que le manganèse. — Sa p. s. est de 17,22 à 17,60. — Il est fixe. Caractères.

Il forme avec l'oxigène deux composés qui sont susceptibles de se combiner entre eux. On ne connaît pas l'oxide analogue au protoxide de molybdène. — A la température ordinaire il ne s'altère pas à l'air; mais il s'oxide par le grillage, et si la chaleur est forte, et s'il est en poudre impalpable, il brûle et se convertit en acide tungstique. — Il ne paraît pas susceptible de décomposer l'eau. — Il est Oxidans.

Digitized by Google

absolument inattaquable par les acides sulfurique ordinaire et muriatique. L'acide nitrique et l'eau régale le convertissent en acide tungstique à l'aide de la chaleur, mais lentement et difficilement. Le nitre l'attaque aisément, même à une chaleur inférieure au rouge sombre, et le convertit en tungstate de potasse. — Il ne se combine pas directement avec le soufre. — Il brûle dans le chlore gazeux avec flamme rouge, et se change en protochlorure. — Il peut s'allier avec un grand nombre de métaux : en général il ne change pas leur couleur, et il ne diminue pas leur ductilité, mais il leur donne de la dureté. — Son atome pèse 1183,000. W.

Gazolites.

Métaux.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

1°. L'*oxide de tungstène* se présente sous divers aspects, selon la manière dont il a été préparé. 1°. En faisant passer du gaz hydrogène sur de l'acide tungstique chauffé au rouge, l'oxide obtenu est brun mat, si l'acide est pulvérulent et cristallin, et d'un rouge de cuivre foncé métallique si l'acide est en cristaux. 2°. M. Wohler dit que la meilleure manière de le préparer consiste à fondre du wolfram avec du carbonate de potasse, à laver pour dissoudre le tungstate alcalin, à ajouter à la dissolution 1 ½ p. de sel ammoniac, à évaporer à sec, et à calciner le résidu dans un creuset bien couvert; puis à laver dans l'eau pour enlever le chlorure de potassium qui se produit en même temps, et ensuite à faire digérer le résidu d'oxide de tungstène avec une faible dissolution de potasse caustique, pour en séparer l'acide tungstique dont il pourrait être mélangé : l'oxide est alors à l'état d'une poudre presque aussi noire que du charbon. 3°. On l'obtient par *voie humide* en paillettes brillantes d'un rouge cuivré, en versant de l'acide muriatique étendu sur de l'acide tungstique, et mettant une lame de zinc dans la liqueur; mais préparé par ce moyen, il est peu permanent et repasse peu à peu à l'état d'acide tungstique, même au milieu de la liqueur, en absorbant

Préparation.

Digitized by Google

de l'oxigène. 4°. Enfin il se forme encore lorsque l'on cémente dans un creuset brasqué de charbon, à la chaleur rouge, de l'acide tungstique, jusqu'à ce que la masse se recouvre d'une croûte de tungstène métallique; mais il est alors presque toujours mélangé d'oxide bleu.

L'oxide de tungstène préparé par *voie sèche* se conserve bien dans l'air à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe il brûle comme de l'amadou et se transforme en acide. — Il ne se combine pas avec les acides. — Il se transforme, dans une dissolution concentrée de potasse caustique, en acide tungstique, en décomposant l'eau.— M. Wohler l'a obtenu en combinaison avec la soude par *voie sèche*. — Il est composé de : Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Tungstène... | 0,8554 | — 100 | $\ddot{W}$ |
| Oxigène..... | 0,1446 | — 16,90 | |

2°. L'*acide tungstique* est d'un beau jaune paille lorsqu'il est pur; mais souvent il a une teinte bleue ou verdâtre, due à un mélange de protoxide. Il prend cette teinte par le contact de la lumière et même de l'air humide. — Sa p. s. est de 6,12. — Il est insipide, et insoluble dans l'eau. Il n'altère pas les couleurs végétales; mais il y a quelques surtungstates qui rougissent le papier bleu.—Il est infusible : on prétend qu'une forte chaleur le convertit en protoxide; mais il est probable que cet effet est dû aux vapeurs combustibles qui traversent les creusets. — Le charbon le réduit aisément à la chaleur rouge, même par cémentation; il passe d'abord à l'état d'oxide bleu et d'oxide noir. Le gaz hydrogène le réduit comme le charbon; lorsqu'il contient un peu d'alcali l'hydrogène le réduit immédiatement en métal sans le faire passer à l'état de protoxide, et ce métal, bien lavé, prend feu à l'air pour peu qu'on le chauffe. — La vapeur de soufre et le gaz hydrogène sulfuré le changent en sulfure. — Le chlore en expulse l'oxigène; la décomposition est facilitée par la présence du charbon. — Il forme avec les acides sulfurique et muriatique des combinaisons blanches assez facilement solubles dans l'eau pure, mais insolubles dans un excès d'acide. Avec l'acide nitrique il donne un composé jaune-citron un peu soluble dans l'eau et insoluble

Caractères.

Gazolites.

Alcalis.

Digitized by Google

dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide hydro-fluorique, mais seulement quand il n'a pas été calciné. — Il se dissout très bien dans les alcalis, et il y est d'autant plus soluble qu'il est plus pur. Il peut aussi se combiner avec les terres et avec les oxides métalliques. C'est un acide bien caractérisé. On a remarqué que lorsqu'il se trouve en contact avec de la silice gélatineuse il contracte avec cette substance une union telle, qu'il devient insoluble dans les alcalis, ou du moins qu'il ne s'y dissout qu'en partie. — Chauffé avec du sel ammoniac il prend une teinte verte sans qu'il se forme de chlorure. — Il se dissout dans les hydro-sulfates alcalins en se changeant en persulfure.

Alcalis.

Silice.

Chalumeau. Au chalumeau, chauffé seul au dard extérieur, sur le platine il devient vert, et noir sur le charbon. — Avec la soude, sur le platine, il donne un verre jaunâtre, et sur le charbon il se réduit. — Il colore le borax en jaune ou en rouge sanguin. — Avec le sel de phosphore il produit un verre jaunâtre au dard extérieur, et un verre d'un bleu plus beau que celui de cobalt au dard intérieur. Quand il contient du fer ou du tantale il ne donne pas ce beau bleu; mais le globule devient d'un rouge de sang par le refroidissement, et vert quand on le refond avec de l'étain. Plusieurs substances incolores, telles que la silice et l'alumine, rendent la production de la couleur bleue difficile; mais cette couleur paraît de suite en refondant le globule avec de l'étain.

Composition. L'acide tungstique renferme une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide, ou

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tunstène.... | 0,7977 | — | 100 | $\dot{\dot{\dot{W}}}$ |
| Oxigène..... | 0,2023 | — | 25,35 | |

Préparation. On le prépare, 1°. en grillant le protoxide; 2°. en décomposant le tungstate d'ammoniaque par la chaleur, en vase ouvert: il conserve la forme cristalline du sel; 3°. en décomposant un tungstate alcalin par un acide: dans ce cas il n'est pas pur, et il est combiné avec une certaine quantité d'alcali et de l'acide précipitant: pour l'avoir le moins impur possible par ce moyen, il faut décomposer le tungstate alcalin par l'acide sulfurique, faire bouillir le dépôt avec un

Digitized by Google

excès d'acide concentré, laver, etc.; 4°. en grillant du sulfure préparé par *voie humide*.

3°. L'*oxide bleu* est un composé d'acide tungstique et d'oxide de tungstène que M. Berzelius croit être analogue à l'oxide bleu de molybdène, et qui d'après cela contiendrait 0,81 d'acide. — Par le grillage il brûle et se convertit en acide, en n'augmentant que très peu de poids. — Il se dissout dans la potasse comme le protoxide, avec dégagement de gaz hydrogène. Il se forme, 1°. quand on calcine du tungstate d'ammoniaque en vase clos; 2°. en faisant passer une petite quantité de gaz hydrogène sur de l'acide tungstique; 3°. en mettant du zinc avec de l'acide tungstique dans de l'acide muriatique; 4°. en cémentant dans du charbon de l'acide tungstique à la chaleur rouge, jusqu'à ce que la masse se recouvre de tungstène métallique : en traitant cette masse par l'acide muriatique concentré, on a une dissolution d'un bleu superbe extrêmement intense, et qui, quand on l'abandonne à elle-même ou quand on l'étend d'eau, laisse déposer l'oxide bleu. Cette dissolution donne avec le prussiate de potasse un précipité d'un blanc verdâtre.

Composition. Préparation. Caractères.

§ 2. — Sels ou tungstates.

Il n'y a de *tungstates* solubles que ceux à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de magnésie. Ces sels sont incolores. Tous les autres tungstates sont insolubles : ceux qui ont pour bases des terres alcalines ou des terres sont incolores; les autres sont diversement colorés. — Tous les tungstates sont décomposés par les acides forts, et même par l'acide molybdique. Il résulte de cette décomposition un sel double à deux acides, ou une combinaison d'acide tungstique avec l'acide décomposant, ou enfin de l'acide tungstique pur, ce qui pourtant a lieu rarement. — Presque tous les tungstates sont fusibles. — Le charbon les réduit en totalité ou en partie. — Dans les tungstates neutres la quantité d'oxigène de la base est à la quantité d'oxigène de l'acide : : 1 : 3, et à la quantité d'acide : : 1 : 14,43. 100 d'acide saturent une quantité de base qui renferme 6,74

Composition.

Digitized by Google

d'oxigène. Il y a des sels qui contiennent deux fois autant d'acide et d'autres qui en renferment plus encore.

Caractères. *Tungstates alcalins.* — Les tungstates solubles ont tous la réaction alcaline. Leur saveur est âcre, amère et acerbe. — Ils ne sont pas réductibles par le gaz hydrogène. — Les acides faibles y forment en général des précipités blancs qui sont des sels doubles composés d'acide tungstique, d'alcali et de l'acide décomposant; il reste dans la liqueur une partie du sel double en dissolution, mais en quantité d'autant plus petite que la quantité d'acide employée est plus grande; cependant quelques-uns ne contiennent que les deux acides sans alcali. — L'acide phosphorique et les acides oxalique, tartrique, citrique, etc., ne précipitent pas les tungstates alcalins, parcequ'il se forme un sel double très soluble; mais l'acide acétique les précipite. — Les acides forts produisent aussi des précipités de sels doubles incolores dans les dissolutions de tungstates alcalins, mais seulement quand ces dissolutions sont peu concentrées, que l'on opère à froid, ou du moins à une température inférieure à l'ébullition, et que l'on n'emploie pas l'acide en excès : dans le cas contraire, ou en faisant bouillir de l'acide nitrique, muriatique ou sulfurique sur les précipités blancs, il se sépare de l'acide tungstique jaune et presque pur. — L'acide sulfureux ne les fait pas devenir bleus. — L'hydrogène sulfuré, non plus que les hydro-sulfates, ne troublent pas les dissolutions de tungstates alcalins, mais ils les changent en sulfures doubles solubles. — Le prussiate de potasse n'y forme pas de précipité; mais si l'on ajoute en même temps de l'acide muriatique à la dissolution il s'y produit un dépôt brun soluble dans une grande quantité d'eau. — La décoction de noix de galle y forme des précipités d'un jaune de paille. — Le zinc fait devenir bleues les dissolutions de tungstates auxquelles l'on a ajouté de l'acide muriatique, phosphorique, acétique ou oxalique, mais elles ne colorent pas celles que l'on a mêlées avec les acides sulfurique, tartrique, citrique, etc. — Le zinc et l'étain y font des précipités bleus d'oxide qui deviennent ensuite noirs en se réduisant à l'état métallique. — Les tung-

Digitized by Google

states alcalins précipitent tous les sels terreux et métalliques, à l'exception des sels de magnésie.

On prépare les tungstates de potasse et de soude en faisant fondre au creuset d'argent du wolfram bien pulvérisé avec 2 p. de nitre ou de carbonate alcalin anhydre, et en lavant dans l'eau pour séparer les oxides de fer et de manganèse : ils renferment alors un excès d'alcali : on les amène à l'état neutre en les fondant avec un petit excès d'acide tungstique, et traitant par l'eau. Pour avoir les *tungstates acides* l'on ajoute successivement de l'acide tungstique, à petites doses, dans du tungstate neutre en fusion, jusqu'à ce que cet acide ne se dissolve plus. — Pour avoir le tungstate d'ammoniaque l'on fait bouillir du wolfram avec de l'eau régale concentrée, on étend d'une grande quantité d'eau, on filtre ou l'on décante. On traite le résidu, qui est de l'acide tungstique mêlé de wolfram non décomposé, par l'ammoniaque, et l'on fait cristalliser. Préparation.

Le *tungstate de potasse neutre* est incristallisable, et même déliquescent. — Les *sels acides* sont insolubles, et réductibles par le gaz hydrogène en un mélange de tungstène métallique et de tungstate neutre.

Le *tungstate de soude neutre* est soluble dans 4 p. d'eau f. et 2 p. d'eau b. Il cristallise par le refroidissement en tables à six pans, demi transparentes et d'un éclat nacré. Il est très fusible. — Le *sel acide* est insoluble, et réductible par le gaz hydrogène en un composé particulier d'oxide de tungstène et de soude.

Le *tungstate d'ammoniaque neutre* est très soluble, cristallisable en lames minces, en paillettes semblables à de l'acide borique, ou en aiguilles, inaltérable à l'air. — Lorsqu'on le calcine en vase clos il se change, sans perdre sa forme, en oxide bleu toujours mélangé d'une certaine quantité d'acide tungstique.—Chauffé au contact de l'air il donne de l'acide tungstique pur. — Les acides forment dans ses dissolutions des précipités blancs un peu solubles dans l'eau, mais qu'un excès d'acide précipite. Ces précipités ne contiennent que les deux acides et de l'eau sans ammoniaque, selon M. Berzelius. Avec l'acide sulfurique en excès on a de

Digitized by Google

l'acide tungstique pur qui reste long-temps en suspension dans l'eau. — Le sel neutre contient environ 0,78 d'acide. — Ce sel, préparé comme nous l'avons dit, est souvent mélangé d'une petite quantité de fer et de manganèse. On peut le purifier en le desséchant assez fortement pour lui faire éprouver un commencement de décomposition, et lui faire prendre une légère teinte verte ou bleue; on le redissout ensuite, on rapproche la liqueur, et lorsqu'elle est concentrée à un certain point, on la rend ammoniacale, et on la laisse cristalliser par refroidissement.

Le *tungstate de magnésie* cristallise en lames brillantes inaltérables à l'air.

Les *tungstates alcalins doubles à deux acides* sont blancs, acides, et rougissent le tournesol. — Ils exigent au moins 20 p. d'eau pour se dissoudre : il n'y a que ceux qui renferment de l'acide phosphorique qui soient très solubles. — Ils sont très solubles dans le chlore liquide, mais ils se séparent de ces dissolutions par la simple exposition à l'air. — Les acides sulfurique, muriatique et nitrique bouillans les décomposent presque complètement. — L'acide acétique bouillant les fait devenir d'un bleu foncé en enlevant un peu d'oxigène à l'acide : cette couleur se ternit par la dessiccation : la liqueur surnageante, d'abord incolore et limpide, laisse déposer un sel double blanc qu'elle tenait en dissolution. — Le fer et le zinc métalliques les font devenir bleus sur-le champ. En faisant bouillir il se dissout une partie de sel, et le résidu, d'abord d'un beau bleu, finit par devenir d'un gris d'ardoise, sans doute parce que l'acide tungstique se réduit complètement.

Préparation. *Composé d'oxide de tungstène et de soude.*—M. Wohler a obtenu ce composé en faisant passer du gaz hydrogène sur du tungstate acide de soude, à la chaleur rouge. Il est mêlé avec du tungstate neutre qu'on en sépare au moyen de l'eau. Pour le purifier on le fait bouillir avec de l'acide muriatique, et on le lave avec une dissolution de potasse caustique. Il se présente sous forme de petits cristaux cubiques, transparens, d'un jaune d'or par réflexion, et qui paraissent verts par réfraction.— Chauffés dans le gaz oxigène, ces cristaux s'en-

Digitized by Google

tourent de tungstate de soude fondu. — Le soufre les décompose, et amène tout le tungstène à l'état de sulfure. — Le chlore gazeux les transforme, à une température élevée, en chlorure de tungstène qui se volatilise, en chlorure de sodium et en un mélange d'acide et d'oxide de tungstène dans lequel l'acide domine. — Ils sont solubles dans l'acide hydro-fluorique concentré, mais aucun autre acide ne les attaque, pas même l'eau régale. — Cette singulière combinaison contient, selon M. Wohler :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide de tungstène. | 0,8781 | — | $4^{at}$ |
| Soude ..... | 0,1219 | — | 1 |

Le tungstate de potasse n'en fournit pas d'analogue.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* — On connaît deux *sulfures* de tungstène.

1°. Le *protosulfure* est d'un gris-noir métalloïde, tantôt pulvérulent, tantôt en lamelles cristallines, doué d'un certain degré de mollesse, et il prend de l'éclat par le frottement. — Il est infusible. — Il se convertit aisément en acide tungstique par le grillage. — Les acides non oxigénans ne l'attaquent pas. — Il n'est pas soluble dans les hydro-sulfates. A une très haute température les sulfures alcalins le changent en tungstène métallique. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tungstène ..... | 0,7462 | — | 100 | $\ddot{W}$ |
| Soufre..... | 0,2538 | — | 34 | |

On peut l'obtenir de plusieurs manières : 1°. en faisant passer de la vapeur de soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur de l'acide tungstique chauffé dans un tube de porcelaine; — 2°. en chauffant au blanc, dans un creuset de terre ou dans un creuset brasqué, un mélange de 1 p. d'acide tungstique et de 6 p. de cinabre bien recouvert de charbon; — 3°. en fondant un mélange d'acide tungstique, ou de wolfram, de carbonate de potasse ou de soude et de soufre, lavant dans l'eau, et traitant le résidu par l'acide sulfurique. Voici comment on opère : on prend un mélange contenant 1 p. de wolfram pulvérisé, $\frac{1}{2}$ p. de carbonate Préparation.

Digitized by Google

de soude anhydre et $\frac{1}{2}$ p. de soufre; on tasse fortement le tout dans un creuset brasqué, on le recouvre de charbon; on chauffe graduellement jusqu'à la chaleur blanche, on laisse refroidir; on concasse grossièrement le culot, on le délaie dans une grande quantité d'eau, et l'on décante : si l'on n'employait que peu d'eau en commençant, la matière se prendrait en une gelée qu'il serait difficile de délayer ensuite. La liqueur est d'abord d'un vert foncé, et colorée par un peu de sulfure de fer; mais si on la laisse pendant quelques jours à l'air, elle abandonne ce sulfure, et elle devient d'un jaune-brun; alors elle ne contient plus que du persulfure de tungstène dissous dans du sulfure de sodium : on peut en précipiter le premier par le moyen des acides. La brasque contenue dans le creuset est imprégnée de cette combinaison; on la lave dans l'eau pour ne rien perdre. La partie du culot qui ne se dissout pas est un mélange de sulfures de tungstène, de fer et de manganèse; en la traitant par l'acide sulfurique ou l'acide muriatique, les deux premiers sulfures se dissolvent, et le sulfure de tungstène reste pur, à moins qu'une petite quantité de wolfram n'ait échappé à la décomposition; ce que l'on reconnaît en fondant avec du nitre une petite quantité de sulfure, et lavant dans l'eau : il reste de l'oxide de fer et de manganèse, s'il y a du wolfram; dans le cas contraire tout se dissout. On purifie le sulfure mêlé de wolfram en le fondant avec environ un cinquième de carbonate de soude et autant de soufre. Préparé de cette manière le sulfure de tungstène est en lamelles cristallines brillantes.

Caractères. 1°. Le *persulfure* de tungstène est d'un brun-noir quand il est en morceaux. Sa poussière est chocolat. — A la distillation il donne un peu d'eau et d'hydrogène sulfuré; il abandonne une certaine quantité de soufre, et il se change en protosulfure. — Il est soluble dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur; les dissolutions sont jaunes; les sels et les acides en précipitent le sulfure, mais non en totalité. — Il est soluble dans les alcalis caustiques et dans l'ammoniaque, sans décomposition; les liqueurs

Digitized by Google

sont brunes. — Il se dissout aussi dans les sous-carbonates alcalins, qu'il change en bicarbonates. — Il se combine facilement dans les sulfures alcalins par *voie sèche*; il s'y dissout par *voie humide*, et il dégage de l'hydrogène sulfuré, des hydro-sulfates saturés. Il paraît pouvoir se combiner par *voie humide* avec l'acide tungstique. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tungstène.... | 0,6622 | — | 100 | $\dddot{W}$ |
| Soufre..... | 0,3378 | — | 51 | |

On l'obtient en précipitant une dissolution de sulfo-tungstate alcalin par un acide mis en excès, lavant et faisant sécher. Préparation.

*Sulfo-tungstates.* — On prépare les *sulfo-tungstates* alcalins, 1°. en sursaturant d'hydrogène sulfuré des dissolutions de tungstates alcalins; 2°. en dissolvant le persulfure de tungstène dans un sulfure alcalin; 3°. en fondant, comme nous l'avons dit, du wolfram ou de l'acide tungstique avec du carbonate de potasse ou de soude et du soufre, et lavant dans l'eau. Les dissolutions sont jaunes. On obtient divers sulfo-tungstates insolubles par double décomposition. Préparation.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés.*

*Phosphure.* — On assure qu'il existe un *phosphure* de tungstène, mais ses propriétés n'ont pas été examinées.

ARTICLE V. — *Composés chlorés et fluorés.*

*Chlorures.* — On connaît trois *chlorures* de tungstène qui ont été étudiés par M. Wohler.

1°. Le *protochlorure* est d'un rouge foncé; il se présente tantôt sous forme d'aiguilles fines et tendres, tantôt, et le plus souvent, en masse compacte fondue, ayant une cassure éclatante, à peu près comme le cinabre. — Il est très fusible, et il se volatilise aisément en bouillonnant. Ses vapeurs ont une couleur rouge encore plus foncée que celle du gaz nitreux. — L'eau le change en acide hydro-chlorique et en protoxide de tungstène d'un brun-violet. — La potasse le dissout avec dégagement Caractères.



Digitized by Google

d'hydrogène, et il se forme du tungstate de potasse. L'ammoniaque le dissout également; mais peu à peu la liqueur laisse déposer de l'oxide brun. — Il paraît contenir :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tungstène... | 0,572 | — | 100 | $WCh^4$ |
| Chlore..... | 0,428 | — | 74,8 | |

Préparation. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur du tungstène métallique chauffé au rouge.

Caractères. 2°. Le *perchlorure* cristallise en écailles d'un blanc jaunâtre; il a la plus grande ressemblance avec l'acide borique. — Il se volatilise à une température peu élevée sans se fondre. Ses vapeurs sont d'un jaune foncé; leur odeur est suffocante — L'air humide et l'eau le changent en acide hydro-chlorique et en acide tungstique. — L'ammoniaque le dissout avec chaleur. — Il doit être composé de :

Composition

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tungstène..... | 0,471 | — | 100 | $WCh^6$.. |
| Chlore..... | 0,529 | — | 112,3 | |

Préparation. On le prépare en chauffant du protoxide dans le chlore gazeux, il se forme en même temps de l'acide tungstique; ou en traitant par un courant de chlore de l'acide tungstique mêlé de charbon.

3°. M. Wohler a observé qu'il se forme presque toujours en même temps que le perchlorure, un *troisième chlorure* différent des deux autres, mais dont il n'a pas déterminé la composition. Ce chlorure est en aiguilles transparentes, d'un beau rouge, fusible à une douce chaleur, cristallisable par refroidissement, plus volatil que les deux autres. Sa vapeur a la couleur du gaz nitreux. — Au contact de l'air il se change rapidement en acide hydrochlorique et en acide tungstique. Avec l'eau il s'échauffe, se boursoufle et se change en acide tungstique, etc.

Caractères.

*Fluorure.* — On obtient le *perfluorure* en dissolvant l'acide tungstique non calciné dans l'acide hydro-fluorique. — La dissolution est incolore. Elle donne par la dessiccation une masse jaune qui devient verdâtre. Cette matière supporte la chaleur rouge en vase clos, sans altération; l'eau la décompose : il se dissout de l'acide fluo-tungstique (fluorure double de tungstène et d'hydrogène) qui produit

Caractères.

Digitized by Google

avec les oxides des fluorures doubles tungstiques, et il reste une poudre blanche qui est un oxi-fluorure.

Le *fluo-tungstate de potasse* cristallise par le refroidissement, comme l'acide borique. Sa saveur est amère et un peu métallique. On peut le fondre sans le décomposer, et il est alors verdâtre. On peut le considérer comme formé de fluorure double et de tungstate de potasse, ou de deux oxi-fluorures contenant de l'eau de cristallisation.

Le *fluo-tungstate de soude* est soluble et cristallisable.

Le *fluo-tungstate d'ammoniaque* ressemble au sel de potasse.

### ARTICLE VI. — *Alliages.*

Le *tungstène* s'allie avec la plupart des métaux. En général ses *alliages* avec les métaux ductiles sont ductiles, et ils ont la même couleur que le métal allié. (Voy. *Fer, Étain, Cuivre, Bismuth, Antimoine, Plomb* et *Argent.*)

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'art.*

*Minéraux.* — Le *tungstène* constitue trois espèces, savoir :

1°. Le *tungstate de chaux* ou *scheelite*,

2°. Le *wolfram* ou *tungstate de fer et de manganèse.* (Voy. *Fer.*)

3°. Et le *tungstate de plomb.* (Voy. *Plomb.*)

En outre, on le rencontre dans quelques minéraux de tantale et d'étain. Il paraît appartenir exclusivement aux terrains anciens. Il accompagne les dépôts stannifères. Gisemens.

1°. *Tungstate de chaux* (*scheelite*). — Ce minéral cristallise en octaèdres aigus de 107° 27′, ou en octaèdres surbaissés de 128° 40′. — Il est d'un gris-blanc, d'un blanc de neige, d'un jaune-isabelle ou brun; il a l'éclat gras; il est translucide sur les bords, fragile et à cassure lamelleuse. — Sa p. s. est de 6,076. — Au chalumeau il est infusible sans addition; avec le borax il donne un verre incolore ou de couleur fauve, et avec le sel de phosphore Caractères.



Digitized by Google

il produit un verre incolore dans le dard extérieur, et d'un bleu de saphir dans la flamme intérieure. — Les acides forts le font devenir jaune en le décomposant. — Les carbonates alcalins le décomposent également. — Il a donné à l'analyse :

Composition.

| | (1) | | (2) |
|---|---|---|---|
| Acide tungstique.. | 0,7525 | — | 0,80417 |
| Chaux..... | 0,1870 | — | 0,19400 |
| Oxide de fer ..... | 0,0125 | — | ..... |
| Oxide de magnésie. | 0,0075 | — | ..... |
| Quarz ..... | 0,0150 | — | ..... |
| | 0,9745 | | 0,99817 |

Sa formule est $CaW^3$.

(1) *De Cornouailles* (Klaproth);

(2) *De Noraberg-Rivier* en Suède (M. Berzelius).

*Produits d'arts.* — Le *tungstène* se rencontre fréquemment, mais en petite quantité, dans l'étain brut et dans diverses scories provenant du traitement des minerais d'étain. (Voy. *Étain.*)

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essais.* — Le *tungstène* étant infusible lorsqu'il est mêlé avec des substances terreuses, on ne peut pas l'en séparer par la *voie sèche.* A une température élevée (150° p.) ses oxides se réduisent complètement, quelles que soient les substances avec lesquelles ils sont mêlés ou combinés; mais le métal reste disséminé dans les scories sous forme d'une poudre métallique, lors même que ces scories sont parfaitement vitrifiables.

Influence des flux.

On a vu que l'acide tungstique pur se réduit complètement et très aisément par cémentation à une température peu élevée au-dessus du rouge : il n'en est pas de même lorsqu'il est en présence de silicates, de borates, de phosphates, et peut-être de quelques autres substances fusibles; alors il est facilement amené à l'état d'oxide bleu et de protoxide, et sous cet état il se combine avec la scorie,

Digitized by Google

qu'il colore fortement, et il peut supporter une chaleur blanche assez élevée sans se réduire; mais dans les fourneaux à essais de fer il se réduit toujours complètement. Le traitement des minerais d'étain qui sont mélangés de wolfram offre un exemple de la production en grand de scories chargées d'oxide de tungstène (voy. *Étain*); et en petit on obtient aisément des scories de même nature au chalumeau.

Le *tungstène* ayant la faculté de s'allier avec presque tous les métaux, et de former des composés bien fusibles avec un certain nombre, il est évident que si l'on ajoute à une substance qui contient du tungstène, un oxide métallique de telle nature et en telle quantité qu'il puisse en résulter un alliage fusible, et que si en même temps on fait emploi d'un réactif qui puisse faire fondre les gangues, on pourra séparer le tungstène de celles-ci, et le doser exactement; il suffira pour cela de peser le culot métallique, et d'en retrancher le poids du métal qu'aura dû produire l'oxide ajouté. Si la matière à essayer contenait outre le tungstène d'autres oxides réductibles, l'alliage contiendrait les radicaux de ces oxides, et l'on ne pourrait doser le tungstène que dans le cas où l'on connaîtrait d'avance la proportion de ceux-ci; sans quoi il faudrait faire une analyse du culot par la *voie humide*. On peut employer pour faire les essais de tungstène par *voie sèche*, l'oxide de fer ou l'oxide de cuivre, dans la proportion d'environ 3 p. pour 1 p. de tungstène, ou mieux encore l'oxide d'étain dans le rapport de 2 p. pour 1 p. de tungstène. L'essai doit d'ailleurs se traiter comme un essai de fer. (Voy. *Fer*.) Les alliages avec l'étain sont très ductiles, ce qui permet de séparer aisément par le tamisage les petites grenailles qui sont disséminées dans la scorie, et l'on peut d'ailleurs déterminer facilement par l'analyse humide la quantité de tungstène qu'ils renferment. Il suffit pour cela de les traiter par l'acide muriatique pur, qui dissout tout l'étain et laisse le tungstène à l'état métallique, ou tout au plus mêlé d'une petite quantité d'oxide bleu. (Voy. *Étain*.)

Influence des métaux.

*Préparation.* — Pour préparer le tungstène métallique

Digitized by Google

pur, — 1°. on réduit l'acide tungstique par le gaz hydrogène sec à la chaleur rouge; — 2°. ou bien on le réduit par cémentation dans un creuset de charbon, à la chaleur blanche si l'on veut l'avoir en poudre molle, ou à la température d'un essai de fer si l'on veut l'obtenir en grains durs et cristallins; — 3°. on peut enfin suivre le même procédé que pour préparer le sulfure, c'est-à-dire fondre au creuset brasqué de l'acide tungstique ou du wolfram avec du carbonate de soude et du soufre, mais avec cette différence, que pour avoir le métal il faut chauffer à 150° p. Le sulfure qui se forme d'abord est décomposé par le sulfure alcalin, par l'effet de la forte chaleur qu'on lui fait éprouver, et l'on obtient une scorie sulfurée, de couleur bronzée, dans laquelle on voit une multitude de lamelles métalliques éclatantes, d'un gris de fer, qui ne sont autre chose que du tungstène métallique. On délaie la masse dans une grande quantité d'eau, on traite le résidu par l'acide sulfurique pour dissoudre le fer et le manganèse, et on lave. Le tungstène ainsi préparé retient quelquefois un peu de soufre, et un peu de fer et de manganèse si l'on s'est servi de wolfram. Dans le dernier cas il faut le refondre avec environ un cinquième de carbonate de soude et autant de soufre. On s'assure de sa pureté en en faisant détoner une certaine quantité par le nitre, et délayant dans l'eau, qui doit tout dissoudre, puis faisant bouillir avec de l'acide nitrique, qui précipite l'acide tungstique, et ajoutant ensuite à la dissolution du muriate de baryte, qui ne doit pas la troubler si le tungstène ne contenait pas de soufre.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XI.

## DE L'URANE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

L'*urane* a été découvert en 1787, par Klaproth, dans le minerai qui porte le nom de pech-blende. Découverte.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Ce métal se présente sous divers aspects. Quand il a été obtenu en réduisant le chlorure double potassique par le gaz hydrogène, il est en petits cristaux octaédriques réguliers d'un gris métallique presque noir, mais qui, vus au microscope, paraissent transparens et d'un brun noir. — Quand on l'a préparé en réduisant l'oxide par l'hydrogène, il est en poudre d'un brun de cannelle.— Enfin, lorsqu'on réduit l'oxide par le charbon, l'urane est en poudre noire, sans éclat, mais qui vue à la loupe, paraît composée de lamelles d'un gris métallique. — Sa p. s. est de 8 à 9,0. — L'urane est absolument infusible et fixe. Caractères. Préparation.

Il forme deux composés avec l'oxigène. — Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; mais à la chaleur rouge il prend feu, se gonfle et se change en protoxide. — Il est incapable de décomposer l'eau. — Il est à peu près inattaquable par les acides sulfurique et muriatique concentrés; mais il se dissout facilement dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, même à froid. — Il ne s'allie pas avec les métaux proprement dits. Oxidans.

Son atome pèse 2711,358U.

#### ARTICLE II — *Composés oxigénés.*

##### § 1er. — Oxides.

1°. Le *protoxide* d'urane est d'un gris métalloïde presque noir ou d'un vert sale. Sa poussière est verdâtre. — Il ne Caractères.

Digitized by Google

se fond pas. — Il est à peu près insoluble dans les acides sulfurique et muriatique étendus; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, et en petite quantité dans l'acide muriatique concentré. Il est facilement soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. — Il est réduit par le gaz hydrogène à la chaleur rouge, et par le charbon à la simple chaleur blanche, même par voie de cémentation. — Le gaz hydrogène sulfuré le réduit aussi, et sans le transformer en sulfure. — Le soufre ne le réduit pas, mais le sulfure de carbone le change en sulfure. Les persulfures alcalins produisent la même transformation par *voie sèche*. — Avec le potassium il donne un alliage inflammable. — Il est composé, selon M. Acfwedson, de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Urane..... | 0,96443 — | 100 | $\dot{U}$ |
| Oxigène .... | 0,03557 — | 3,688 | |

Il joue le rôle d'une base de force médiocre, et il paraît ne remplir jamais les fonctions d'acide.

Caractères. L'*hydrate de protoxide* d'urane est d'un vert grisâtre tirant quelquefois au brun ou au pourpre. — Il se dissout bien dans tous les acides, même dans l'acide acétique, et produit des dissolutions vertes. — Il jaunit promptement à l'air en se transformant en hydrate de deutoxide. — Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau non altérée, sa couleur se fonce, et il se change en oxide anhydre peu soluble dans les acides.

Préparation. On prépare le protoxide d'urane en calcinant le peroxide ou l'uranate d'ammoniaque à la chaleur blanche.

Caractères. 2°. Le *deutoxide* paraît être jaune, mais on n'est pas certain de l'avoir obtenu pur à l'état anhydre. — Son hydrate est d'un beau jaune. — Il joue à la fois le rôle de base et le rôle d'acide faible. Il se dissout dans tous les acides, et produit des sels d'un très beau jaune. Il est insoluble dans les alcalis, mais il les absorbe et s'y combine. — A l'état d'hydrate humide il se dissout facilement dans les carbonates alcalins, surtout dans le carbonate d'ammoniaque. — Lorsque l'on précipite ses sels par une base, c'est un uranate de cette base qui se dépose; s'il existe dans la liqueur une base qui soit précipitable par les alcalis, ceux-ci la précipitent en

Digitized by Google

combinaison avec l'oxide d'urane. — Le deutoxide d'urane perd une partie de son oxigène à la chaleur blanche, et se change en protoxide. — Le soufre ne le ramène qu'à l'état de protoxide. — Il se fond bien avec les substances vitreuses et leur communique une couleur jaune orangée très belle. On l'emploie à cause de cela pour colorer la porcelaine et les émaux; mais il ne donne cette couleur qu'au feu de moufle et avec les verres de plomb. — Au chalumeau il colore le borax en jaune sombre et le sel de phosphore en jaune-paille; ces couleurs sont totalement changées au feu de réduction, et passent au vert. — Avec le borax la couleur est vert sale, — mais avec le sel de phosphore elle est d'un beau vert pur. — Certaines combinaisons vitreuses de protoxide sont d'un très beau noir, surtout lorsqu'elles contiennent un peu de cobalt. Flux.

Le deutoxide d'urane est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Urane..... | 0,94733 | — | 100 | $\dddot{U}$ |
| Oxigène..... | 0,05267 | — | 5,532 | |

Pour avoir l'hydrate pur il faut laver complètement, à l'abri du contact de l'air, l'hydrate de protoxide précipité d'un sel par un alcali (sans cette précaution il se formerait de l'uranate alcalin), et laisser ensuite cet hydrate exposé à l'air pour qu'il absorbe de l'oxigène. Préparation.

## § 2. — Sels.

On distingue des sels d'urane à base de protoxide, des sels à base de deutoxide, et des uranates.

1° Les *sels à base de protoxide* sont d'un vert assez intense, mais un peu sombre. Ils sont susceptibles de cristalliser : ils peuvent être parfaitement neutres, et il y en a même qui rougissent le curcuma comme les alcalis. Leur saveur est astringente pure. — Ils se transforment peu à peu en sels de deutoxide au contact de l'air. — L'acide nitrique ou le chlore les amène promptement à cet état. — Leurs dissolutions donnent avec les alcalis des précipités d'hydrate vert, gélatineux, insolubles dans un excès d'alcali; — avec les carbonates elles donnent des précipités de même aspect, solubles dans le carbonate d'ammoniaque; — avec le prus- Caractères.

Digitized by Google

siate de potasse jaune ou rouge, des précipités d'un brun rougeâtre; — avec les hydro-sulfates, des précipités noirs de sulfure, insolubles dans les hydro-sulfates; — avec la noix de galle, des précipités d'un brun-chocolat. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas. — Pour préparer les sels de protoxide d'urane on précipite un sel de deutoxide par un hydro-sulfate, on lave, et l'on redissout le dépôt dans un acide, en ayant soin de le tenir à l'abri du contact de l'air.

Préparation.

Caractères.

2°. Les *sels de deutoxide* sont d'un jaune-citron ou orange pur, sans mélange de vert. Lorsqu'ils sont en dissolution ils ont toujours la réaction acide. Ils ont une grande tendance à former des sels doubles. Les sels simples sont facilement décomposés par la chaleur; les sels doubles supportent une température beaucoup plus élevée.—Les dissolutions de deutoxide d'urane donnent avec les alcalis des précipités gélatineux jaunes qui sont des uranates insolubles dans un excès d'alcali; — avec les carbonates alcalins, des précipités jaunes de carbonates doubles, solubles dans un excès du précipitant et surtout dans le carbonate d'ammoniaque; — avec les phosphates, des précipités blancs verdâtres; — avec les arséniates, des précipités blancs jaunâtres; — avec les arsénites, des précipités d'un jaune très beau et très éclatant; — avec le prussiate jaune de potasse et la noix de galle, des précipités semblables à ceux qui ont lieu dans les dissolutions de protoxide. — Le prussiate rouge ne les précipite pas. — Les oxalates ne les précipitent pas. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas et ne les ramène pas à un moindre degré d'oxidation. — L'acide tartrique empêche la précipitation des oxides d'urane par les alcalis.

Préparation.

Le meilleur moyen de préparer les sels simples consiste à faire absorber de l'oxigène aux sels de protoxide, soit en les laissant exposés à l'air pendant un temps suffisant, soit en les faisant chauffer avec une petite quantité d'acide nitrique.

Caractères.

3°. *Uranates.* — Les *uranates* qui sont saturés de base sont la plupart inaltérables par la chaleur rouge, et

Digitized by Google

même, lorsque la base est forte, par la chaleur blanche; mais lorsqu'ils contiennent un excès de deutoxide d'urane, une grande partie de cet oxide est amenée à l'état de protoxide par la calcination, et reste mêlée avec un uranate basique, lequel est soluble dans l'acide muriatique étendu, tandis que le protoxide d'urane ne s'y dissout pas. — Lorsque l'on fait passer du gaz hydrogène sur des uranates dont les bases sont faciles à réduire, on obtient, à la chaleur rouge, des poudres qui brûlent à l'air comme des pyrophores, et qui paraissent être des *uranures*.

Les *uranates alcalins*, et ceux qui ont pour base un oxide incolore, sont, après qu'ils ont été calcinés, d'un beau jaune orangé ou briqueté d'autant plus foncé que le sel est plus basique.

Quand on chauffe l'*uranate de potasse* dans du gaz hydrogène, le sel se change en un composé de protoxide d'urane et d'hydrate alcalin : l'eau ne sépare que peu d'alcali de cette combinaison, mais les acides la détruisent et en séparent du protoxide d'urane qui est dans un état de division, tel qu'il passe à travers les filtres.

L'*uranate d'ammoniaque* peut être chauffé à 200° sans se décomposer. A une température plus élevée il se change en protoxide en abandonnant de l'ammoniaque, de l'eau et de l'azote. Il est un peu soluble dans l'eau chargée de sel ammoniac. — On l'obtient en précipitant un sel simple d'urane par l'ammoniaque en excès, ou bien en précipitant par le même alcali les sels doubles qui renferment des bases qu'il ne précipite pas, telles que la potasse, la soude, etc., pourvu toutefois que ces bases ne soient pas en excès, sans quoi il s'en précipiterait une partie en combinaison avec l'urane. Préparation.

L'*uranate de baryte* est soluble dans l'acide nitrique. L'acide sulfurique le décompose et en sépare la baryte. Pour l'avoir pur il faut précipiter le nitrate d'urane par la baryte caustique en excès, et laver à grande eau. Dans le sel qui se forme l'acide contient deux fois autant d'oxigène que la baryte.

Digitized by Google

ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

Caractères. *Sulfure.* — Le *sulfure d'urane* est d'un gris de plomb foncé métallique. — Il se dissout très notablement dans l'acide sulfurique et dans l'acide muriatique.—Il se change en protoxide par le grillage. — On l'obtient, 1°. en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'oxide chauffé au rouge; 2°. ou en chauffant au blanc, dans un creuset brasqué, un mélange de parties égales d'oxide d'urane, de carbonate de soude et de fleur de soufre, et lavant à grande eau pour enlever le sulfure alcalin; préparé par ce second procédé, il est en lamelles cristallines métalliques.

Préparation.

Le sulfure que l'on obtient par *voie humide*, en précipitant une dissolution d'urane par un hydro-sulfate, est noir. — Il est un peu soluble dans les hydro-sulfates, qu'il colore en brun foncé, et même dans l'eau pure. — L'acide sulfureux le dissout immédiatement, et la dissolution est jaune. — Par la dessiccation il se contracte beaucoup, et se change en un mélange intime de protoxide d'urane et de soufre. — Exposé, humide, au contact de l'air, il se convertit au bout d'un certain temps en *oxi-sulfure* jaune qui se change, par la calcination, en protoxide, avec dégagement d'acide sulfureux, et qui, traité par les acides, laisse dégager de l'hydrogène sulfuré, et donne un dépôt de soufre. — Le même oxi-sulfure se forme lorsque l'on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers de l'uranate de potasse humide. Si le gaz était employé en excès, tout l'urane serait converti en sulfure.

Oxi-sulfure.

*Sulfates.* — Le *sulfate de protoxide* cristallise aisément. Il forme avec le sulfate de potasse un sel double presque insoluble.

Le *sulfate de deutoxide* est incristallisable. — Par la calcination il se change en sel de protoxide. — Il est soluble dans 20 à 25 p. d'alcool. La dissolution alcoolique se décompose à la lumière solaire; elle se trouble, verdit, répand une odeur éthérée, et il s'y forme un dépôt de sous-sulfate de protoxide gris verdâtre.

Digitized by Google

Le *sulfate de deutoxide d'urane* et le *sulfate de potasse* peuvent se combiner en plusieurs proportions. Le sel double neutre, dans lequel les deux bases renferment la même quantité d'oxigène, cristallise. — Il est insoluble dans l'alcool. — Il n'est pas décomposable complètement par la chaleur.

Le *sulfate d'urane ammonique* cristallise en petits grains d'un jaune citron. Il est très soluble, et totalement décomposé par la chaleur.

*Sulfite.* — Le *sulfite de deutoxide* est pulvérulent, jaune, peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans un excès d'acide sulfureux. La chaleur de l'ébullition ne le transforme pas en sel de protoxide.

*Sélénites.* — Le *sélénite de deutoxide neutre* est pulvérulent et d'un jaune citron. Il abandonne son acide à la chaleur rouge.

Le *sélénite acide* est d'un jaune pâle, et ressemble à un vernis transparent. Privé d'eau, il est blanc et cristallin.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphates.* — Le *phosphate de protoxide* est d'un vert sale et insoluble.

Le *phosphate de deutoxide* obtenu par double décomposition est gélatineux, d'un blanc verdâtre, insoluble dans l'eau, — soluble dans les acides forts, — soluble dans le carbonate d'ammoniaque, dont il se sépare sans altération par l'ébullition; — décomposé par les alcalis caustiques et par leurs carbonates, — réductible par le charbon. — L'oxide d'urane fondu avec les phosphates acides de soude ou de chaux donne des verres d'une belle couleur émeraude lorsqu'il y a présence de matières combustibles. Caractères. Flux.

*Arséniate.* — L'*arséniate de protoxide* est d'un blanc légèrement jaunâtre.

*Arsénite.* — L'*arsénite* est d'un jaune orangé très beau et très brillant.

*Nitrate.* — Le *nitrate de deutoxide* neutre cristallise aisément, par refroidissement, en longs prismes rectan-

Digitized by Google

gulaires aplatis, et terminés par des pyramides à huit faces. — Il est soluble dans la moitié de son poids d'eau f. — L'alcool en dissout plus de trois fois son poids : la dissolution chauffée à 45° laisse déposer un sel qui paraît contenir un acide végétal. Le nitrate est soluble aussi dans l'éther sulfurique; la dissolution verdit peu à peu, il s'y forme un dépôt noir de protoxide, et la liqueur contient de l'éther nitrique. — Lorsqu'on calcine le nitrate il se change d'abord en *sous-nitrate*, puis en *nitrite*, et enfin en *protoxide*; mais tant que le résidu contient du deutoxide, il retient de l'acide.

Il y a un *nitrate acide* qui cristallise aisément, et qui est moins soluble que le sel neutre.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés et fluorés.*

*Chlorures, hydro-chlorates.* — Les dissolutions de protoxide dans l'acide muriatique ne cristallisent pas : elles se décomposent totalement par l'évaporation à siccité, et laissent du protoxide pour résidu.

Les dissolutions de deutoxide dans le même acide sont également incristallisables. Par évaporation douce elles donnent une masse déliquescente, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les dissolutions dans l'éther, exposées au soleil, se troublent, et laissent déposer du muriate de protoxide d'un vert foncé.

Lorsqu'on ajoute un chlorure alcalin à une dissolution muriatique de deutoxide d'urane, on peut obtenir des chlorures doubles cristallisables.

Le *chlorure d'urane potassique* cristallise en petits prismes ou en grains transparens d'un beau jaune, dans une liqueur qui contient un excès de chlorure de potassium. — Il est soluble dans l'alcool. — Par la calcination, il fond, abandonne du chlore et devient vert. — Les deux chlorures qu'il contient renferment la même quantité de chlore.

Lorsqu'on chauffe dans une cornue de verre 1 p. de carbonate d'urane avec deux parties de sel ammoniac, il se dégage une partie de ce sel, et il reste une matière

Digitized by Google

liquide d'un brun verdâtre, qui doit être un chlorure double. — A une température un peu élevée ce liquide bout comme de l'eau; il s'épaissit peu à peu et à la chaleur rouge, il se convertit en urane métallique pulvérulent, couleur cannelle et parfaitement pur. Dans cette expérience il se produit d'abord du perchlorure, puis du protochlorure ammoniacal, qui se décompose avec dégagement de sel ammoniacal, d'acide hydro-chlorique, et par conséquent d'azote.

*Fluorure.* — Le *fluorure* est très soluble et incristallisable. Il forme avec les fluorures alcalins des composés très solubles.

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbonates, etc.* — Le *carbonate de protoxide* est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, qu'il colore en vert. Il se transforme en protoxide lorsqu'on le fait bouillir avec de l'ammoniaque.

En dissolvant de l'hydrate de deutoxide d'urane dans du bicarbonate de potasse on obtient un *carbonate double* qui se dépose spontanément en croûtes cristallines d'un beau jaune. — Par la calcination ce sel devient d'un rouge de brique, et se change en un mélange de carbonate de potasse que l'eau peut enlever, et d'un uranate dans lequel l'acide contient deux fois autant d'oxigène que la potasse.

Lorsque l'on mêle une dissolution concentrée de deutoxide d'urane avec un excès d'une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on a une dissolution de *carbonate double* qui ne tarde pas à se déposer en partie, sous forme de très beaux cristaux d'un jaune orangé. — Ces cristaux ne sont solubles que dans un grand excès de carbonate d'ammoniaque. En faisant bouillir la dissolution il s'y forme un précipité grenu d'un jaune clair, qui est un carbonate double avec un grand excès de base, et que l'eau entraîne à travers le filtre, à moins qu'on n'y ajoute du sel ammoniac.

*Oxalate.* — L'*oxalate de protoxide* est vert jaunâtre, et très peu soluble dans les acides.

Digitized by Google

L'*oxalate de deutoxide* saturé de base laisse peu à peu déposer de sa dissolution un sous-sel en croûtes cristallines très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide oxalique. — L'oxalate neutre donne de l'urane métallique pur par calcination en vase clos. — Il est composé de :

| | |
|---|---|
| Deutoxide d'urane.... | 0,7076 |
| Acide oxalique..... | 0,1673 |
| Eau..... | 0,1251 |

Le *sous-oxalate* se transforme par la calcination en protoxide.

Les *tartrates*, *citrates*, *benzoates*, sont jaunes, et insolubles dans l'eau.

*Acétate.* — L'*acétate de deutoxide* cristallise en petits prismes quadrangulaires très solubles dans l'eau. — Lorsqu'on évapore la dissolution à siccité, à une douce chaleur, et qu'on reprend par l'eau, ce liquide dissout de l'acétate neutre, et il reste un sous-acétate pulvérulent d'un très beau jaune.

ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

*Chrômates.* — Le *chrômate de deutoxide* obtenu par double décomposition est d'un assez beau jaune et insoluble dans l'eau. Il forme avec l'acide chrômique un sel acide soluble et cristallisable en grains d'un rouge de feu.

*Tungstate, molybdate.* — Le *tungstate* et le *molybdate de deutoxide* sont jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides forts et dans le carbonate d'ammoniaque.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'art.*

La famille *urane* renferme six espèces qui sont :

1°. L'*oxidule* ou *pech-blende*,

2°. L'*hydrate de deutoxide*,

Digitized by Google

3°. Le *sulfate* ou *johanite*,
4°. L'*uranite* ou *phosphate calcifère*,
5°. La *chalkolite* ou *phosphate cuprifère*,
6°. Le *carbonate*.

En outre, l'urane se trouve dans quelques minerais de tantale, peut-être à l'état de *tantalite*.

Les minéraux d'urane sont rares, et ne se sont encore rencontrés que dans les terrains anciens. Gisemens.

1°. *Oxidule* ou *pechblende*. — La *pechblende* est compacte, amorphe, d'un noir grisâtre, ayant quelquefois un faible éclat métallique : sa cassure est imparfaitement conchoïde, souvent grenue, et quelquefois feuilletée. Elle ressemble à un schiste houiller. — Sa p. s. varie de 6,40 à 7,50. — Elle est presque toujours mélangée d'argile, de chaux carbonatée, de cuivre pyriteux, de pyrites arsenicales, de galène, de blende, de mispickel et de minerais de cobalt. — Elle existe en assez grande quantité dans les minès de plomb de Johachimstahl et de Johangeorgenstadt en Bohème. — Au chalumeau elle est inaltérable et infusible; mais elle colore la flamme en vert. — Quand on la traite par l'acide muriatique il se dissout de la chaux, de la magnésie, du plomb, du cuivre et du fer; mais il ne se dissout qu'une très petite quantité d'urane. L'acide nitrique l'attaque très facilement, même à froid, avec dégagement de gaz nitreux, et dissout tout, excepté l'argile. Caractères.

— Deux échantillons ont donné à l'analyse : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide d'urane. ..... | 0,516 | — | 0,600 |
| Argile. ..... | 0,172 | — | 0,090 |
| Peroxide de fer. ..... | 0,072 | — | 0,025 |
| Carbonate de chaux. ..... | 0,022 | — | 0,022 |
| Carbonate de magnésie.... | 0,033 | — | ..... |
| Galène. ..... | 0,060 | — | 0,035 |
| Cuivre pyriteux et sulfuré. | 0,012 | — | 0,055 |
| Pyrite de fer arsénicale. .. | 0,058 | — | 0,092 |
| Blende. ..... | ..... | — | 0,014 |
| Eau et bitume..... | 0,042 | — | 0,052 |
| | 0,987 | | 0,985 |

mais sa composition est très variable. — Selon M. Karsten,



Digitized by Google

les minerais d'urane de Johangeorgenstadt contiennent une quantité notable de sélénium qui paraît provenir du silicate de cuivre dont ils sont mélangés ; mais les minerais de Johachimstahl n'en offrent point la moindre trace.

Caractères. 2°. *Hydrate de deutoxide.* — L'*hydrate de deutoxide* est le plus souvent le produit de l'altération de la pechblende. — Il est tantôt pulvérulent et tantôt compacte, et le plus souvent d'un jaune-citron. Cependant on en trouve à Johangeorgenstadt, qui est d'un jaune rougeâtre. Cette dernière variété est *opaliforme*, et ressemble au succin ou au mellite. Sa cassure est conchoïde ; elle est ordinairement opaque, mais quelquefois translucide. — Sa p. s. est de 3,98 à 4,18. — Par la calcination il s'en dégage de l'eau pure, et elle devient d'un rouge-brun. On la trouve en petites masses fendillées. — Elle contient, selon M. Karsten :

Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide d'urane | 0,720 |
| Eau | 0,147 |
| Silice | 0,043 |
| Chaux | 0,060 |
| Acide phosphorique | 0,023 |
| Oxide de manganèse | 0,001 |
| Acides fluorique et arsénique | trace |
| | 0,994 |

On peut la considérer comme formée de 1 atome du phosphate de chaux $\dot{\dot{\dot{C}}}a^3P^2$, et de 4 atomes de l'hydrate de deutoxide d'urane $\dot{U}\,\dot{H}^9$.

Caractères. 3°. *Sulfate* ou *johanite.* — On n'a rencontré jusqu'ici la *johanite* que dans les travaux abandonnés de la mine d'Élias, près de Johachimstahl en Bohème. Elle est en petits cristaux qui recouvrent des minerais d'urane, et qui sont accompagnés de gypse aciculaire ; ses formes dérivent d'un octoèdre rectangulaire dont les angles sont de 111°, 118° et 128°,32. Elle est d'un beau vert d'herbe, demi transparente et très tendre ; son éclat est vitreux. — Sa p. s. est

Digitized by Google

de 3,19. Elle est soluble dans l'eau. — C'est un sulfate double de deutoxide d'urane et de deutoxide de cuivre. Composition.

4°. *Uranite* ou *phosphate calcifère*. — M. Berzelius a cru d'abord que l'*uranite* était un *uranate* de chaux ; mais MM. Philipps et Laugier ont fait voir que c'était un phosphate double calcifère. On trouve ce minéral à Autun et dans quelques autres lieux, disséminé dans des roches anciennes. — Il se présente cristallisé en lames carrées, entre-croisées, translucides, d'un très beau jaune tirant quelquefois sur le rouge, ayant l'éclat nacré ; il est tendre et fragile. — Sa p. s. est de 3,115. — Au chalumeau, dans le matras, il donne de l'eau, et devient d'un jaune pâle et opaque ; sur le charbon il se réduit en un grain noir ; avec le borax et le sel de phosphore il donne un verre d'un jaune sombre au feu d'oxidation, et d'un beau vert au feu de réduction ; avec la soude il produit une scorie jaune. — Il est soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide muriatique. Les carbonates alcalins le décomposent totalement par *voie sèche*. Gisemens. Caractères.

5°. *Chalkolite* ou *phosphate euprifère*. — Ce minéral a absolument la même forme et les mêmes caractères extérieurs que l'uranite ; il n'en diffère que par la couleur, qui est d'un beau vert-émeraude, et il paraît que les deux espèces peuvent se mêler ensemble en toutes proportions. — On trouve la chalkolite en Cornouailles, dans le département de l'Aveyron et dans quelques autres lieux. — Au chalumeau, dans le matras, elle perd de l'eau qui entraîne avec elle une petite quantité d'acide phosphorique ; avec la soude elle donne des grains blancs métalliques de phosphure de cuivre ; avec le borax et l'étain elle produit un verre rouge coloré par le protoxide de cuivre. — Elle se comporte avec les réactifs comme l'uranite. M. Berzelius a trouvé ces deux espèces composées comme il suit : Caractères. Gisemens. Composition.



Digitized by Google

| | Uranite. | | Chalkolite. |
|---|---|---|---|
| Oxide d'urane..... | 0,5937 | — | 0,6025 |
| Chaux ..... | 0,0565 | — | ..... |
| Oxide de cuivre.... | ..... | — | 0,0844 |
| Baryte..... | 0,0151 | — | ..... |
| Magnésie..... Oxide de manganèse. | 0,0019 | — | ..... |
| Oxide phosphorique. | 0,1463 | — | 0,1556 |
| Eau..... | 0,1490 | — | 0,1505 |
| Acide fluorique..... | trace | — | trace |
| Oxide d'étain ..... | trace | — | ..... |
| Gangue..... | 0,0285 | — | 0,0070 |
| | 0,9910 | | 1,0000 |

Ces deux espèces ont pour formule $(Cu, Ca)^3 P^5 + 2 U^3 P^5 + 24 Aq$.

6°. *Carbonate.*—Le *carbonate* ne se trouve qu'en petite quantité, et paraît provenir de l'altération spontanée de la pechblende. Il a été observé par M. Zippe, de Prague. — Il est en petites lames cristallines d'un jaune de citron tirant sur le jaune de soufre, peu éclatant, opaque et très tendre.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Moyens d'essai.* — L'*urane* étant infusible et ne formant aucun alliage fusible, il n'est pas possible de le séparer, par *voie sèche*, des substances hétérogènes avec lesquelles il se trouve mêlé, lors même que ces substances peuvent former entre elles un composé bien fusible. L'oxide d'urane se réduit très facilement, et la présence des silicates n'oppose qu'un faible obstacle à sa réduction; mais le métal reste disséminé dans le verre, et il y est disséminé en particules tellement ténues, que la masse a l'apparence homogène : elle est colorée en brun plus ou moins foncé.

*Préparation.* — Comme l'oxide d'urane est employé dans plusieurs manufactures de porcelaine pour colorer la

Digitized by Google

couverte en jaune ou en noir, nous croyons devoir indiquer comment on peut l'extraire de la pechblende. Il y a pour cela plusieurs procédés.

1°. M. Arfwedson traite le minéral réduit en poudre par l'eau régale, et fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, puis il filtre; de cette manière il sépare l'argile, le plomb, le cuivre et l'arsenic. Ensuite il fait bouillir la dissolution avec de l'acide nitrique, pour suroxider le fer, et il la sursature d'ammoniaque : cet alcali précipite l'urane, le fer, l'alumine, et une partie de cobalt et de zinc. Après avoir bien lavé le précipité il le fait digérer avec du carbonate d'ammoniaque qui dissout l'urane, le cobalt et le zinc, et laisse l'oxide de fer. Il fait bouillir la liqueur, et tout l'urane se précipite en entraînant une certaine quantité des deux autres métaux. Il calcine le dépôt à la chaleur rouge, et le traite après cela par de l'acide muriatique étendu, jusqu'à ce qu'il soit totalement changé en une poudre fine d'un gris foncé. Cette poudre est du protoxide pur. La dissolution muriatique contient une petite quantité d'uranate de zinc et de cobalt. Si l'on ne veut pas la négliger on la précipite par l'ammoniaque en excès qui retient une partie du zinc et du cobalt; on calcine au rouge le dépôt, et on le traite comme le premier.

2°. M. Herschel précipite la dissolution du minerai d'urane par le prussiate de potasse, lave par décantation à l'eau froide, et traite le précipité humide par le carbonate de potasse à froid, l'urane seul se dissout, et il se dissout en totalité. Il le précipite ensuite de la liqueur par la potasse caustique ajoutée en excès. De cette manière l'urane est parfaitement exempt de fer et d'acide phosphorique; mais il est évident qu'on ne l'obtient qu'à l'état d'uranate de potasse.

3°. On commence par faire digérer à chaud le minerai réduit en poudre très fine, avec de l'acide muriatique un peu affaibli qui dissout la chaux, la magnésie, l'oxide de fer et même une partie du plomb et du cuivre : il se dissout en même temps un peu de protoxide d'urane; mais la quantité en est si petite qu'on peut la né-

Digitized by Google

gliger. Le résidu bien lavé est ensuite traité par l'acide nitrique du commerce; on évapore la dissolution jusqu'à siccité à une chaleur modérée, en ayant soin d'agiter continuellement la matière; on reprend par l'eau bouillante, et l'on filtre : on sépare ainsi toute l'argile et la presque totalité du fer retenant l'acide arsénique. En évaporant ensuite la liqueur à siccité, et calcinant le résidu au rouge, on a de l'oxide d'urane qui n'est pas absolument pur, mais qui le plus souvent l'est assez pour qu'on puisse l'employer dans la peinture des émaux. Quand on veut avoir cet oxide tout-à-fait pur, au lieu d'évaporer la dissolution, on la chauffe jusqu'au point d'ébullition, et l'on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré; le plomb, le cuivre et l'arsenic s'il en reste, sont précipités, et le fer est ramené au *minimum* d'oxidation. Alors on verse du carbonate d'ammoniaque dans la liqueur peu à peu, tant qu'il s'y fasse un précipité d'un jaune pur, et de manière à laisser un peu d'urane dans la dissolution; on filtre et on lave rapidement avec de l'eau bouillie. Le précipité est du carbonate d'urane ammoniacal pur, qui par calcination donne de l'oxide. Tous les autres métaux restent dans la liqueur avec une petite quantité d'urane que l'on peut négliger. On a proposé de substituer, par économie, un mélange de carbonate de soude et de sulfate ou de muriate d'ammoniaque au carbonate d'ammoniaque; cela peut se faire effectivement; mais alors il arrive presque toujours que l'oxide d'urane retient une quantité notable de soude.

4°. En chauffant le minerai à une forte chaleur blanche dans un creuset brasqué, ou bien en le calcinant dans un creuset nu après l'avoir mélangé de charbon, on en expulse la presque totalité de l'arsenic, ainsi que beaucoup de soufre; les pyrites se changent en protosulfure, et l'oxide d'urane se réduit à l'état métallique. Si alors on fait bouillir le minerai ainsi traité avec de l'acide muriatique concentré, tout le fer se dissout, ainsi que la chaux, la magnésie et la plus grande partie du plomb, sans qu'il se dissolve la plus petite trace d'urane, et celui-ci reste mêlé d'argile et de sulfure de cuivre : dans cet état il pourrait

Digitized by Google

être employé pour la préparation des émaux : on en extrait d'ailleurs aisément de l'oxide d'urane pur, en le traitant par l'acide nitrique, faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, filtrant, évaporant à sec, et calcinant le nitrate à la chaleur rouge. Ce procédé de préparation est le plus simple de tous et le plus économique.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XII.

## DU TANTALE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. M. Hatchett ayant découvert, en 1801, un métal nouveau dans un minéral qu'on lui avait envoyé de la province de Massachussetts en Amérique, lui avait donné le nom de *columbium*. Un an plus tard, Ekeberg trouva aussi dans plusieurs minéraux de Suède un métal particulier qu'il nomma *tantale*, parce qu'il refuse de se combiner avec les acides; mais en 1809 Wollaston a constaté l'identité de ces deux métaux, et le nom de tantale à prévalu.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Préparation. Le *tantale* n'a pas été encore obtenu en masses compactes, parce qu'il est infusible et que ses oxides sont irréductibles par cémentation : on lui connaît deux degrés d'oxidation, l'*oxide* et l'*acide tantaliques*. Lorsqu'on chauffe l'acide tantalique dans un creuset brasqué, à une très haute température, on obtient du protoxide enveloppé d'une pellicule jaunâtre de tantale métallique. Cette pellicule prend plus d'éclat par le frottement et devient d'un gris de fer; elle conduit bien l'électricité. Elle est inattaquable par tous les acides, excepté par l'acide hydro-fluorique qui la dissout facilement, avec dégagement du gaz hydrogène. — Pour obtenir du tantale pur, M. Berzelius réduit le fluo-tantalate de potasse bien sec par le potassium : la décomposition a lieu au rouge naissant, avec production de lumière; et en lavant avec de l'eau, le tantale reste sous forme d'une poudre noire. Cette poudre prend l'éclat métallique et la couleur gris de fer sous le brunissoir; elle ne conduit

Caractères.

Digitized by Google

presque pas l'électricité. — Les alcalis caustiques n'attaquent pas le tantale par *voie humide;* mais par *voie sèche* ils le convertissent, ainsi que les carbonates alcalins, en acide tantalique : il y a décomposition d'eau ou d'acide carbonique. — Il détone avec le nitre. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il s'allume avant de devenir rouge, brûle avec éclat et se change en acide tantalique. — Il n'est attaquable ni par l'acide nitrique, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide muriatique; l'eau régale en dissout une petite quantité; l'acide hydro-fluorique et surtout l'acide nitro-fluorique le dissolvent très rapidement. — Le tantale pulvérulent chauffé au rouge brûle dans la vapeur de soufre et dans le chlore gazeux. — On l'a obtenu allié avec le fer et avec le manganèse. — L'atome de tantale pèse 1153,715. Ta. Oxidans. Gazolites. Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

1°. L'*oxide* ou *protoxide de tantale* fortement chauffé est d'un gris foncé; il prend par le frottement un éclat semblable à celui du fer. Sa poussière est d'un brun foncé sans éclat. Il est assez dur pour rayer le verre. Chauffé au rouge naissant il brûle lentement dans l'air, et se transforme en une poudre grise qui est un mélange d'oxide et d'acide tantaliques. — Il n'est attaqué par aucun acide, pas même par l'acide nitro-fluorique. — La potasse et le nitre le convertissent en acide tantalique. — Il est composé de : Caractères.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Tantale... | 0,9202 — | 100 | $\dot{T}a$ |
| Oxigène .. | 0,0798 — | 8,62 | |

On l'obtient en chauffant de l'acide tantalique dans un creuset brasqué, à une très forte chaleur. Préparation.

2°. L'*acide tantalique* est pulvérulent et parfaitement blanc, insipide et insoluble dans l'eau. — Sa p. s. est de 6,5. — Il est infusible, et il ne s'agglomère même pas à la plus haute température des fourneaux d'essai. — Par cémentation le charbon l'amène à l'état de protoxide : comme ce protoxide est toujours recouvert d'une pellicule métallique, il est probable qu'on pourrait obtenir une réduction complète Caractères.

Digitized by Google

en chauffant très fortement l'oxide intimement mélangé de charbon. — Il n'est pas réduit par le soufre; mais à la chaleur blanche il est transformé en sulfure par la vapeur de sulfure de carbone. — Il est insoluble dans tous les acides. Il absorbe seulement une certaine quantité d'acide fluorique sans se dissoudre; — il forme avec les alcalis caustiques, par *voie sèche*, des composés solubles dans l'eau pure, et il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. — Il se fond avec le sulfate acide de potasse, et produit une masse transparente soluble dans l'eau, et dont il se sépare peu à peu par l'ébullition. — Au chalumeau, avec le borax, il donne un verre transparent qui devient opaque en refroidissant. Il est très fusible dans le sel de phosphore, et donne un verre transparent qui ne devient pas opaque par le refroidissement; il diffère par cette propriété, de la glucine, de l'yttria et de la zircône. La soude s'en empare avec effervescence, mais sans dissolution; caractère qui suffit pour le distinguer de la silice. Il ne se colore pas en bleu lorsqu'on le chauffe après l'avoir humecté avec du nitrate de cobalt, comme cela arrive avec l'alumine.

Acides. Alcalis. Flux.

Caractères.

L'*hydrate d'acide tantalique* est d'un blanc de neige, volumineux, insipide, et insoluble dans l'eau; mais il rougit les teintures bleues végétales. — Il se dissout aisément dans l'acide hydro-fluorique; mais il est insoluble dans tous les autres acides, si ce n'est en quantité extrêmement petite. L'acide sulfurique concentré en dissout un peu plus que les autres; mais il est précipité de cette dissolution par l'eau.— Il est soluble dans les alcalis caustiques; mais il ne décompose pas les carbonates alcalins par *voie humide*. Il peut se combiner avec les terres alcalines. — Il absorbe aussi l'ammoniaque; mais la combinaison qui se forme n'est pas soluble. — La crème de tartre en dissout une petite quantité; l'oxalate acide de potasse bouillant le dissout aisément; les alcalis le précipitent de cette dissolution. —

Composition.

L'acide tantalique est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tantale .. | 0,8849 | — | 100 | $\dddot{Ta}$ |
| Oxigène ... | 0,1151 | — | 13,007 | |

Son hydrate contient 0,115 d'eau.

Digitized by Google

§ 2. — Sels.

1°. Les *oxides de tantale* ne forment pas de véritables sels. — Les dissolutions acides qui contiennent un peu d'acide tantalique laissent précipiter cet acide à l'état d'hydrate par les alcalis, les carbonates alcalins, et par les hydro-sulfates. — Le prussiate de potasse jaune y forme des précipités jaunes ; — l'infusion de noix de galle y forme des précipités orangés, et les liqueurs deviennent jaunes.

2°. *Tantalates.* — Il n'y a de *tantalates* solubles que ceux qui sont à base de potasse ou de soude, et encore faut-il pour cela qu'ils contiennent un grand excès d'alcali. 1 p. d'acide tantalique exige 8 p. de carbonate de potasse au moins pour former, par *voie sèche*, un tantalate qui se dissolve entièrement dans l'eau. Ces tantalates sont d'ailleurs insolubles dans l'eau qui contient des carbonates alcalins.

Le *tantalate de potasse* cristallise en écailles brillantes, incolores, qui ressemblent à l'acide borique. Il a une saveur fraîche un peu métallique. — Il se dissout difficilement dans l'eau f. ; mais l'eau b. le dissout bien, et il ne s'en sépare pas par le refroidissement. — Il donne avec les dissolutions terreuses et métalliques des précipités de tantalates.

Le *tantalate d'ammoniaque* est d'un beau blanc, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, aisément décomposable par la chaleur. — Il décompose les sels terreux et métalliques avec les dissolutions desquels on le met en digestion.

Dans le *tantalate de baryte* l'acide contient trois fois autant d'oxigène que la baryte. — On trouve dans la nature plusieurs tantalates simples et multiples. ( Voy. *Minéraux.* )

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfure.*—Le *sulfure de tantale* est d'un gris métallique, grenu et cristallin, doux au toucher ; il ressemble beaucoup à la plombagine. Il prend de la cohérence par la compulsion, Caractères.

Digitized by Google

et il devient plus brillant. — Il est bon conducteur de l'électricité. — Il brûle à l'air avec une flamme bleue à la chaleur rouge, et se change en acide tantalique qui retient en combinaison une certaine quantité d'acide sulfurique. — Il est inattaquable par les acides nitrique, muriatique et fluorique. L'eau régale bouillante le change en acide tantalique et sulfurique; l'acide nitro-fluorique le dissout facilement, et en sépare le soufre. — La potasse caustique ne l'altère pas par *voie humide;* mais si l'on fond les deux matières ensemble, on obtient une masse d'un jaune-orange qui est un mélange de tantale de potasse et de sulfure de potassium. En traitant cette masse par l'eau, le sulfure de tantale se régénère, et la liqueur ne contient que de la potasse. — Le sulfure de tantale chauffé dans le chlore se décompose, et il se forme du chlorure de tantale et du chlorure de soufre qui restent séparés. — Comme le sulfure de tantale correspond à l'acide tantalique, il doit être composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tantale.... | 0,7927 | — | 100 | $\dddot{Ta}$ |
| Soufre..... | 0,2073 | — | 26,1 | |

Préparation. On l'obtient en chauffant de l'acide tantalique dans de la vapeur de sulfure de carbone.

*Sulfates.* On a vu que le sulfure se change en sous-sulfate par le grillage. — Ce sel ne perd que difficilement tout son acide même à la chaleur rouge; mais il l'abandonne en totalité dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque.

*Sulfate de tantale et de potasse.* — Quand on fond de l'acide tantalique avec du sulfate acide de potasse il se forme un sulfate double fusible en masse transparente; mais l'eau bouillante décompose ce sel et en sépare tout l'acide tantalique à l'état d'hydrate soluble dans l'acide fluorique.

### ARTICLE IV. — *Composés chlorés et fluorés.*

Caractères. *Chlorure.* — Le *chlorure de tantale* est farineux, d'un blanc un peu jaunâtre, très volatil. — L'eau le décompose avec chaleur et sifflement; et en faisant chauffer, tout l'acide tantalique se sépare en masse translucide. — Quand on l'humecte avec une dissolution de prussiate de potasse il se

Digitized by Google

forme du prussiate de tantale, et il devient d'un jaune-orange. — Il doit être composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Tantale..... | 0,635 |
| Chlore..... | 0,365 |

*Fluorure.* — On n'est pas sûr d'avoir obtenu le *fluorure de tantale* pur, anhydre. On l'a en dissolution dans l'eau en traitant par l'acide hydro-fluorique liquide soit l'hydrate de tantale, soit l'acide tantalique préalablement chauffé avec du sulfate acide de potasse et lavé. — La dissolution est incolore. Évaporée jusqu'à un certain point elle laisse déposer des cristaux qui s'effleurissent à l'air en abandonnant de l'acide hydro-fluorique, et qui alors ne sont plus complètement solubles. En l'évaporant jusqu'à sec à une douce chaleur il reste une masse d'un blanc d'émail de même nature que les cristaux effleuris, et qui est peut-être le fluorure. Cette masse n'est pas volatile; mais en la chauffant dans une atmosphère d'ammoniaque elle se change en acide tantalique pur. Lorsqu'on la traite par l'eau elle se décompose en oxi-fluorure insoluble, et en hydro-fluate de fluorure ou acide fluo-tantalique qui se dissout. Préparation. Caractères.

*Fluo-tantalates.* — L'acide *fluo-tantalique* donne avec les bases des fluo-tantalates ou *fluorures doubles*. Ces composés supportent la chaleur rouge sans s'altérer. Ils sont en général susceptibles de cristalliser; mais lorsqu'on traite leurs cristaux par l'eau ils sont ordinairement décomposés de telle sorte qu'il reste un oxi-fluorure double insoluble et un hydro-fluate de fluorure double, soluble et très acide.

Le *fluo-tantalate de potasse* cristallise par refroidissement.

Le *fluo-tantalate de soude* est incristallisable.

Le *fluo-tantalate d'ammoniaque* cristallise. Lorsqu'on le chauffe il se volatilise de l'hydro-fluate d'ammoniaque qui entraîne une petite quantité d'acide tantalique, et il reste de l'oxi-sulfure de tantale.

### ARTICLE V. — *Composés métalliques.*

*Alliages.* — Selon M. Berzelius, on parvient à allier le tantale avec le fer et avec le manganèse en chauffant les

Digitized by Google

oxides mélangés avec du charbon à une très haute température. — Ces alliages sont imparfaitement fondus et ressemblent à de la fonte. L'acide muriatique en sépare le tantale sous forme d'une poudre noire qui contient probablement du carbone.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

Gisemens. *Minéraux.* — Les *minéraux* qui renferment du tantale sont excessivement rares, et ils ont été long-temps confondus avec l'oxide d'étain. On ne les a rencontrés jusqu'ici que disséminés en grains dans des roches primitives, en Suède, aux États-Unis d'Amérique et en Bavière. Ces minéraux constituent cependant plusieurs espèces, savoir :

1°. La *fergusonite* ou *tantalate d'yttria, de cérium* et *de zircône ;*

2°. Les *yttro-tantales* ou *tantalates d'yttria, de chaux, de fer* et *d'urane ;*

3°. Le *tantalite de fer* et *de manganèse* ou *tantalite* (voy. *Fer*) ;

4°. Les *tantalates de fer* et *de manganèse* ou *columbites*. (Voy. *Fer.*)

Caractères. 1°. *Fergusonite, allanite.* — Ce minéral vient de Kikertaursak, près du cap Farewell, en Groënland. Il ressemble beaucoup aux yttro-tantalites, avec lesquels on l'a d'abord confondu. Il est d'un brun noir; son éclat est demi métallique passant à l'état résineux; sa cassure est conchoïde. Il a des clivages desquels il résulte que sa forme primitive est une pyramide isoscèle dont les angles sont de 100°,28′ et 128°,27 1′. Sa p. s. est de 5,838. — Il se comporte au chalumeau à peu près comme les yttro-tantales; il ne se fond pas sans addition et devient jaunâtre : il se dissout lentement dans le borax, et donne un vert-jaune à chaud et rouge à froid, après qu'il a été soumis au flamber. — Pour l'analyser il faut le fondre

Digitized by Google

avec du sulfate acide de potasse. — Il est composé, d'après M. Hartwall, de : Composition.

| | |
|---|---|
| Acide tantalique.. | 0,4775 |
| Yttria..... | 0,4191 |
| Oxide de cuivre.. | 0,0468 |
| Zircône ..... | 0,0302 |
| Oxide d'étain .... | 0,0100 |
| Oxide d'urane.... | 0,0095 |
| Oxide de fer..... | 0,0034 |
| | 0,9965 |

Sa formule est $(Y,Ca,Z)^2Ta$.

3°. *Yttro-tantales.* — Ces minéraux ont été trouvés à Yttriby et à Finbo en Suède, dans un granite graphique; ils sont accompagnés de gadolinite. On en distingue trois espèces : l'une est noire, l'autre d'un jaune sombre, et la troisième d'un brun-jaune. Ils ont l'éclat demi métallique. Leur cassure est lamelleuse dans un sens, grenue dans tous les autres sens; ils présentent quelques indices de cristallisation sous forme de prismes hexaèdres obliquangles. L'espèce brune jaunâtre est transparente sur les bords; les autres sont opaques. — Leur p. s. varie de 5,39 à 5,88. Caractères.

Au chalumeau, dans le matras, ils donnent de l'eau, et à une chaleur forte ils deviennent blancs. Avec le borax ils donnent des verres presque incolores qui, à un certain degré de saturation, deviennent opaques au flamber ou par refroidissement. Avec le sel de phosphore, l'oxide de tantale reste à l'état de squelette blanc, et le verre prend en refroidissant une teinte grise due à l'acide tungstique, avec l'espèce noire; ce verre devient d'un vert pâle dû à l'oxide d'urane avec les deux autres espèces. Avec la soude les yttro-tantales se décomposent sans se dissoudre, et ils donnent quelquefois des globules d'étain. — Pour les analyser il faut les traiter par la potasse. — D'après Gahn et Berzelius, ils sont composés comme il suit : Chalumeau. Composition.

Digitized by Google

| | Noir. (1) | Brun sombre. (2) | Brun. (3) | Jaune. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Acide tantalique | 0,5700 | 0,5162 | 0,6012 | 0,5950 |
| Yttria | 0,2025 | 0,3852 | 0,2980 | 0,2490 |
| Chaux | 0,0625 | 0,0326 | 0,0050 | 0,0329 |
| Oxide de fer | 0,0350 | 0,0055 | 0,0116 | 0,0270 |
| Oxide d'urane | 0,0050 | 0,0111 | 0,0661 | 0,0323 |
| Acide tungstique et trace d'oxide d'étain | 0,0835 | 0,0259 | 0,0104 | 0,0125 |
| Eau | 0,0535 | 0,0570 | 0,0470 | 0,0470 |
| | 1,0120 | 1,0335 | 1,0393 | 0,9957 |

(1) *Yttro-tantale noir.* Sa p. s. est de 5,395. Il a pour formule (Y, C) (Ta, W).

(2) *Yttro-tantale* d'un brun sombre. Il a pour formule $(Y, Ca)^2$ Ta.

(3) *Yttro-tantale* d'un beau jaune. Sa p. s. est de 5,882. Il a pour formule (Y, U) Ta.

*Produits d'arts.* — On a annoncé avoir trouvé du tantale dans une scorie détachée du fond d'un haut-fourneau; mais ce fait n'est pas parfaitement constaté.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai — Préparation.*

*Essai.* — Il n'y a pas lieu à doser le tantale par la *voie sèche.* Ce métal paraît se comporter en tout comme le titane, et il est probable qu'il ne se réduirait pas, même en présence du fer, s'il était en combinaison dans un silicate.

*Préparation.* — On extrait l'acide tantalique des *columbites* (tantalates de fer et de manganèse), par l'un des deux moyens suivans : 1°. On fond le minéral au creuset d'argent avec de la potasse caustique; on lave avec de l'eau, qui dissout le tantalate de potasse, et l'on précipite l'acide tantalique de la dissolution, en la sursaturant par l'acide muriatique; mais en opérant de cette

Digitized by Google

manière on perd toujours une quantité notable d'acide tantalique, qui reste partie dans la liqueur muriatique, et partie avec les bases. Il vaut mieux, 2°. chauffer le tantalite porphyrisé avec huit fois son poids de sulfate acide de potasse, au creuset de platine, jusqu'à ce que le tout forme une masse homogène bien liquide; puis broyer cette masse et la faire bouillir avec de l'eau; les sulfates de potasse, de fer et de manganèse se dissolvent, et l'acide tantalique reste souillé d'une petite quantité de ces deux métaux, et souvent d'un peu d'étain et de tungstène. Pour le purifier on le fait digérer avec de l'hydro-sulfate d'ammoniaque et on le lave : l'étain et le tungstène se dissolvent, et le fer se change en sulfure; on fait bouillir le résidu avec de l'acide muriatique, et l'acide tantalique reste pur ou ne retient tout au plus qu'une trace d'oxide de manganèse, qu'on lui enleverait probablement au moyen de l'acide sulfureux.

---



Digitized by Google

# CHAPITRE XIII.

## DU TITANE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. Gregor découvrit en 1791 un métal nouveau dans le minéral nommé *ménakanite*. Trois ans après Klaproth trouva de son côté dans le *schorl rouge* un métal particulier auquel il donna le nom de *titane;* mais plus tard il a été constaté que les deux métaux étaient identiques.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le *titane métallique* se présente sous deux aspects différens, selon la manière dont il s'est produit. — Celui qu'on trouve dans les scories de quelques hauts-fourneaux est en petits grains cubiques souvent groupés en forme de trémies, d'un rouge de cuivre tirant sur le jaune, très éclatans, et si durs qu'ils raient le cristal de roche. — Il est cassant, et l'on peut le réduire en poudre impalpable sous le pilon. — Sa p. s. est de 5,3. — Il conduit l'électricité. — Il est absolu-
Oxidans. ment infusible. — Lorsqu'on le grille il devient d'un rouge pourpre, mais les grains ne s'oxident qu'à la surface. — Il ne décompose l'eau dans aucune circonstance. — Il est inattaquable par les acides nitrique, muriatique, sulfurique, et par l'eau régale; l'acide fluorique l'attaque à peine; mais il se dissout bien dans l'acide nitro-fluorique. — Le carbonate de soude et le borax sont sans action sur lui. Le nitre l'oxide; mais il est plus facilement attaqué par un mélange de nitre, de carbonate de soude et de borax, et le résidu est entièrement soluble dans l'acide muriatique.—Il ne se com-
Métaux. bine pas directement avec le soufre; mais il brûle dans le

Digitized by Google

chlore à une certaine température. — Jusqu'ici l'on n'est parvenu à l'allier avec aucun métal.

Le *titane* préparé en décomposant le chlorure ammoniacal par le sodium, comme l'a fait M. H. Rose, est pulvérulent, noir ou d'un beau bleu d'indigo ; mais par le frottement il devient rouge de cuivre et prend un vif éclat métallique. Quand on chauffe du chlorure de titane ammoniacal dans un vase de verre jusqu'à sublimation, les parois du vase se trouvent enduites d'une pellicule mince de titane métallique qui, vu par réflexion, est d'un rouge de cuivre ; mais qui est transparent, et paraît vert par réfraction. — Ce titane s'oxide assez aisément par le grillage, et il est soluble dans l'eau régale et même dans l'acide nitrique. Caractères. Oxidans.

Selon M. H. Rose, l'atome de titane pèse 303,662. Ti.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

On connaît deux oxides de titane, le *peroxide* ou *acide titanique*, et l'*oxide noir*.

1°. Le *peroxide* joue à la fois le rôle de base faible et d'acide faible ; c'est pourquoi on l'appelle souvent *acide titanique*. A l'état de pureté il est parfaitement blanc ; il paraît jaune-citron pendant qu'il est chaud. Il est pulvérulent, lourd. — Il n'a pas de saveur, et il est insoluble dans l'eau ; cependant il rougit la teinture de tournesol dont on l'humecte. — Il est infusible et inaltérable par la chaleur. Caractères.

Lorsqu'on le chauffe à une très haute température dans un creuset brasqué il devient noir, et se transforme en oxide inférieur, enveloppé d'une pellicule métallique rouge de cuivre excessivement mince, et il perd 0,05 à 0,06 de son poids. Quand on le broie avec environ 0,12 de charbon avant de le soumettre à l'action de la chaleur, la perte est telle, que l'oxide doit abandonner 0,13 d'oxigène au plus s'il se dégage de l'oxide de carbone, et 0,16 au plus s'il se dégage de l'acide carbonique. La quantité totale d'oxigène contenue dans l'oxide étant de près de 0,40, on voit que la réduction est loin d'être complète. Cependant le culot Charbon.



Digitized by Google

a l'aspect du titane métallique : il est grenu, couleur de tabac d'Espagne, et il a un éclat sensiblement métallique. Lorsqu'on double la proportion de charbon la perte en oxigène est un peu plus grande ; mais elle atteint rarement 0,20, et le culot est noir, parce qu'il y reste beaucoup de charbon. Il résulte de ces faits, que l'oxide de titane ne se réduit pas par cémentation, et que les grains même les plus petits mis en contact avec le charbon ne se transforment pas totalement en titane métallique.

Gazolites. L'*oxide de titane* est inaltérable par l'hydrogène sulfuré. — Le sulfure de carbone le transforme en sulfure, mais difficilement. — Le chlore ne l'attaque pas ; mais lorsqu'il y a présence de charbon il le transforme en chlorure, avec dégagement d'acide carbonique. Le sel ammoniac est sans action sur lui.

Il est absolument insoluble dans l'eau ; mais lorsqu'il a été précipité d'une dissolution acide par ébullition, il jouit de la propriété de rester en suspension dans l'eau pure, et de traverser les filtres. Le même effet n'a pas lieu avec de l'eau aiguisée d'acide muriatique ou dans laquelle on a fait dissoudre une petite quantité d'un sel quelconque, par exemple, du muriate d'ammoniaque.

Acides. L'oxide calciné ou même simplement desséché fortement est à peu près insoluble dans les acides ordinaires ; cependant celui qui se précipite par l'ébullition du muriate est sensiblement soluble dans les acides forts. De quelque manière qu'il ait été préparé, il est soluble dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, et employé en grande quantité ; l'oxide natif est lui-même un peu soluble dans cet acide. Quand on le chauffe au rouge avec un alcali ou un bisulfate il devient soluble dans l'acide muriatique. Selon M. Unverdorben, il est inattaquable par l'acide fluorique, mais lorsque après l'avoir mélangé avec de la silice on le traite par le même acide ou par un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique, il se dégage un gaz qui paraît être un fluorure double de titane et de silicium.

Caractères. L'*hydrate de titane* est blanc et gélatineux comme l'alumine : par une dessiccation lente il devient luisant et trans-

Digitized by Google

lucide comme de la calcédoine. — Quand on le chauffe lentement il perd d'abord son eau de combinaison, et si ensuite on élève la température jusqu'au rouge, il entre en ignition, et devient inattaquable par les acides ordinaires. — L'hydrate humide se dissout à froid dans les acides nitrique, muriatique, fluorique et sulfurique, mais non dans l'acide sulfureux ni dans l'acide acétique. — Il se dissout aussi en petite quantité dans les carbonates alcalins sans qu'il y ait dégagement d'acide carbonique; il faut pour saturer le carbonate alcalin faire tomber dans sa solution, goutte à goutte, une dissolution d'un sel de titane, avec la précaution d'attendre chaque fois que le sel se soit dissous avant d'en ajouter une nouvelle dose. Il est précipité de sa dissolution dans le carbonate d'ammoniaque par une ébullition prolongée; pour le séparer de sa dissolution dans les carbonates de potasse ou de soude, il faut ajouter du sel ammoniac à la dissolution, et les faire bouillir.

Selon M. H. Rose, l'acide titanique est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Titane ..... | 0,6029 | — | 100 | $\ddot{Ti}$ |
| Oxigène .... | 0,3971 | — | 65,85 | |

On y admet 2 atomes d'oxigène, parce que, d'après l'observation de M. Mitscherlich il est isomorphe avec le deutoxide d'étain ou acide stannique, et que d'ailleurs, par l'ensemble de ses propriétés, le titane a de grandes analogies avec l'étain.

2°. L'*oxide noir* de titane est d'un noir luisant. Sa poussière est d'un gris bleuâtre ou noire. — Il est infusible à la plus haute température. — Par le grillage il se change lentement en peroxide. — L'acide muriatique bouillant n'en dissout qu'une petite quantité. L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout, la liqueur est couleur lie de vin foncée. — On peut l'obtenir combiné avec les alcalis par la *voie sèche* : il paraît donc qu'il fait, comme le peroxide, fonction de base et d'acide. — Son *hydrate* est gélatineux, et d'un bleu très beau et très intense. — Il absorbe si promptement l'oxigène de l'air, qu'il suffit de le mettre sur un filtre pour qu'il perde sa couleur et devienne blanc en se changeant en peroxide. — Il décompose l'eau, même à la température ordinaire; Caractères.

Digitized by Google

aussi ne peut-on pas le conserver, même dans des flacons bouchés.—C'est un très grand désoxidant : il ramène le peroxide de fer à l'état de protoxide. — Il se dissout dans tous les acides forts; mais il est insoluble dans l'acide acétique.

Composition. — On ne connaît pas la composition de l'oxide noir, parce qu'on n'est pas assuré de l'avoir encore obtenu absolument exempt d'un mélange de peroxide : comme il paraît ne contenir que 0,05 à 0,06 d'oxigène de moins que le peroxide, il est vraisemblable que ce n'est qu'un composé, analogue aux oxides bleus de tungstène et de molybdène, de ce peroxide et d'un protoxide encore inconnu. — On l'obtient, 1°. en chauffant très fortement au creuset brasqué du peroxide pur; 2°. en chauffant de la même manière un mélange de peroxide et de moitié de son poids de carbonate de soude ou de potasse, lavant avec de l'eau, et ensuite avec de l'acide muriatique; il est alors sous forme de petites paillettes noires très éclatantes.

Préparation.

Chalumeau. Les réactions que les oxides de titane présentent au chalumeau sont caractéristiques, et propres à les faire distinguer d'autres substances, et particulièrement de la zircône. — L'acide titanique est inaltérable sans addition. — Avec le borax et avec le sel de phosphore il donne à la flamme extérieure un verre incolore ou jaunâtre transparent qui devient d'un blanc de lait au flamber : ce verre chauffé à la flamme intérieure devient d'un beau violet-améthiste un peu plus bleu que le verre de manganèse; s'il y a une grande quantité de titane, le verre, d'un jaune sombre tant qu'il est chaud, paraît noir et opaque quand il est refroidi; au flamber il se change en un émail bleu clair : la coloration en bleu est due au protoxide. — Avec la soude il se dissout en produisant une vive effervescence, et il donne un verre incolore transparent qui cristallise en refroidissant, et qui s'échauffe tellement au moment où il se solidifie, qu'il devient incandescent. Ce verre ne s'introduit dans le charbon que quand il contient un grand excès de soude, et il ne tourne pas au violet à la flamme extérieure. L'addition de l'étain facilite et accélère sensiblement la production des verres bleus. —

Digitized by Google

Lorsque les oxides de titane contiennent du fer, ou si on leur en ajoute, surtout à l'état métallique, les verres obtenus à la flamme intérieure, avec le borax et avec le sel de phosphore, sont rouges, comme ceux du tungstène ferrugineux; et ce phénomène peut faire reconnaître la présence d'une très petite trace de titane. L'oxide de titane ferrugineux mêlé avec l'oxide d'étain se comporte comme de l'oxide de titane pur, tandis que le tungstène ferrugineux donne avec l'oxide d'étain un verre vert ou bleu.

Les oxides de titane se combinent très bien avec les verres terreux, et il ne paraît pas qu'ils diminuent leur fusibilité. Du peroxide chauffé dans un creuset non brasqué avec cinq fois son poids de verre blanc le colore en jaune de miel, sans lui faire perdre sa transparence. — L'oxide noir est très colorant. — Le peroxide, chauffé dans un creuset brasqué avec 5 p. de verre blanc donne un verre noir translucide sur les bords, et qui paraît d'un très beau bleu violacé par réfraction : il suffit d'un vingtième d'oxide pour produire cette coloration en bleu. — La moindre trace de vapeurs combustibles noircit ou bleuit les verres colorés en jaune par le peroxide; les verres bleus, au contraire, perdent leur couleur quand on les chauffe au contact de l'air. Verres terreux.

On s'est servi pendant un temps de l'acide titanique naturel pour colorer la porcelaine en brun d'émail. On l'emploie aujourd'hui pour donner une légère teinte jaune à l'émail dont on fait les dents artificielles, et aussi dans la teinture. Usages.

## § 2. — Sels.

1°. *Sels de peroxide.* — Les dissolutions de peroxide de titane sont incolores ou légèrement jaunâtres, et souvent louches, lorsqu'elles sont étendues. — Elles se troublent à la température de 60°, et elles se décomposent presque totalement lorsqu'on les fait bouillir pendant un temps suffisamment prolongé. Il s'y forme un dépôt d'oxide qui entraîne presque toujours avec lui une petite portion des autres substances qui se trouvent dans la dissolution; —

Digitized by Google

l'hydrogène sulfuré ne les trouble pas. — Les alcalis et les carbonates alcalins y forment des précipités blancs floconneux d'hydrate. — Les hydro-sulfates y forment aussi des précipités blancs d'hydrate ; la plus petite trace de fer colore cet hydrate en vert grisâtre. — Le sulfate de potasse ne précipite pas les dissolutions de titane, à moins qu'elles ne contiennent de la zircône, auquel cas il se fait un dépôt de titanate de zircône. — Le prussiate jaune y fait des précipités d'un rouge-brun un peu orangé, qui se décomposent et deviennent blancs, en passant par diverses nuances, par l'action des alcalis et des carbonates alcalins ; quand les dissolutions contiennent du fer, les précipités sont d'un vert brun ; quand elles renferment de la zircône, il ne s'y fait pas d'abord de précipité ; mais en faisant bouillir la liqueur il se dégage de l'acide hydro-cyanique, et la zircône se précipite avec l'oxide de titane. — La décoction de noix de galle y forme des précipités volumineux d'un beau rouge et qui ont l'aspect du sang caillé. s'il y a de la zircône, elle est entraînée dans le précipité. M. H. Rose dit que dans les liqueurs qui contiennent de l'acide tartrique, le précipité par la noix de galle est orangé quand il y a excès d'acide, et verdâtre quand il y a excès d'ammoniaque. — L'étain métallique les fait devenir d'un beau bleu violacé : la couleur paraît promptement quand on chauffe légèrement les liqueurs avec de l'acide muriatique. — Le zinc les fait devenir d'abord violettes, puis d'un beau bleu ; — le fer produit le même effet. Au bout d'un certain temps ces trois métaux précipitent complètement le titane à l'état d'oxide de couleur pourpre foncé ; mais cet oxide ne tarde pas à se changer en peroxide, en absorbant l'oxigène de l'air ou en décomposant l'eau. Ces métaux bleuissent même les précipités humides. — Les dissolutions de titane dans lesquelles on introduit une quantité suffisante d'acide tartrique ne sont précipitées ni par les alcalis, ni par les carbonates alcalins, ni par les hydro-sulfates.

2°. Les *dissolutions salines d'oxide noir de titane* sont

Digitized by Google

d'un rouge de vin foncé lorsqu'elles sont très acides; mais quand on les sature d'ammoniaque, de manière à y faire un léger précipité, elles sont d'un très beau bleu, comme les dissolutions de deutoxide de cuivre dans l'ammoniaque, et elles conservent la réaction acide. Elles perdent promptement leur couleur par le contact de l'air; elles la perdent même au bout d'un certain temps dans des flacons bouchés; — l'acide nitrique employé en très petite quantité les décolore instantanément, avec dégagement de gaz nitreux. — Les alcalis et les carbonates alcalins forment dans ces dissolutions des précipités gélatineux d'un bleu très beau et très intense. — Le prussiate jaune y forme des précipités couleur de cannelle qui verdissent à l'air pour peu que le titane contienne du fer.

3°. *Titanates.* — Lorsque l'on fond du peroxide de titane avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude en excès, il se forme deux couches distinctes : la couche supérieure se compose du carbonate alcalin superflu, et la couche inférieure est un titanate neutre. En traitant ce sel par l'eau, il reste du titanate acide insoluble, et l'eau dissout un autre titanate qui contient un grand excès d'alcali. L'eau de lavage reste limpide tant qu'elle dissout quelque chose, mais elle devient louche dès que le lavage est achevé. Préparation.

M. H. Rose a trouvé que dans les titanates neutres l'acide titanique contient deux fois autant d'oxigène que la base, et que, par conséquent, 100 d'acide saturent des quantités de base qui renferment 19,86 d'oxigène. Il y a pour une même base plusieurs titanates acides. Composition.

Les *titanates acides* humides se dissolvent complètement dans l'acide muriatique; mais lorsqu'ils ont été desséchés ils ne se dissolvent qu'en partie dans cet acide, et se changent seulement en titanates très acides. L'acide acétique ne les attaque pas sensiblement. — Lorsqu'on verse dans les dissolutions muriatiques de titanates de l'acide sulfurique, phosphorique, arsénique, oxalique ou tartrique, sans excès, il se fait des précipités blancs, composés Caractères.

Digitized by Google

d'oxide de titane et de l'acide précipitant, mais qui ne contiennent pas d'alcali. Ces précipités ont la réaction acide; ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans un excès de l'acide employé, et même dans un excès de la dissolution muriatique du titanate alcalin. — Les acides nitrique, acétique et succinique ne forment pas de précipités comme les acides que nous venons de citer.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

Préparation. *Sulfure.* — MM. Berzelius et H. Rose ont obtenu le sulfure de titane en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'oxide de titane chauffé au rouge-blanc, dans un tube de porcelaine; — il est alors d'un vert foncé; mais par la moindre pression sous un corps dur il prend un éclat métallique très vif et la couleur jaune du laiton. — Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue et se change en peroxide. — Le chlore gazeux transforme ses deux élémens en chlorures. — L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent avec production de chaleur; mais il n'est attaqué ni par l'acide muriatique ni par l'acide sulfurique. — Il est insoluble dans les hydrosulfates. — La potasse caustique le transforme en titanate de potasse blanc et insoluble, et la liqueur ne contient que du sulfure de potassium sans excès de soufre; ce qui prouve qu'il correspond au peroxide par sa composition atomique. — D'après cela il doit contenir :

Caractères.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Titane..... | 0,430 | — | 100 | $\ddot{Ti}$ |
| Soufre..... | 0,570 | — | 132,56 | |

Préparation. On l'obtient sous forme de paillettes cristallines d'un beau jaune de laiton, en fondant au creuset brasqué, à une forte chaleur blanche, un mélange de 1 p. d'oxide de titane, 1 p. de carbonate de soude, et 1 p. de soufre : on peut, pour faciliter la réduction, ajouter au mélange un cinquième de partie de charbon en poudre. On concasse grossièrement la masse fondue, et on la lave d'abord avec de l'eau, qui dissout le sulfure de sodium, puis avec de l'acide sulfurique concentré à froid, qui dissout beaucoup d'oxide noir de titane, et on lave à grande eau. — Le

Digitized by Google

résidu contenant presque toujours une certaine quantité d'oxide noir et des grains de titane métallique, si l'on a chauffé trop fortement, il faut le fondre une seconde fois avec du carbonate de soude et du soufre, etc. — Alors le sulfure de titane est ordinairement en larges paillettes que l'on peut séparer de quelques substances étrangères qu'il peut contenir encore, soit par le triage à la main, soit par un lavage sur l'augette.

*Sulfates.* — Le *sulfate de peroxide de titane* est très soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré; la liqueur ne se trouble pas par l'ébullition, à moins qu'elle ne soit très étendue d'eau; elle se prend par l'évaporation en une liqueur visqueuse, puis en une masse gommeuse qui, chauffée à la chaleur sombre, abandonne de l'acide sulfurique, mais est encore soluble dans l'eau, presqu'en totalité. Au rouge naissant il s'en décompose une portion assez considérable, et l'eau sépare de la masse un sulfate soluble saturé de base : ce sel a la réaction acide. Au blanc naissant le sulfate de titane se décompose totalement, et laisse pour résidu du peroxide beaucoup plus divisé et plus léger que celui que l'on obtient en calcinant l'hydrate. Caractères.

Lorsque l'on verse de l'acide sulfurique sans excès dans une dissolution muriatique étendue de titanate de potasse, il se précipite un sous-sulfate de titane insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide muriatique concentré, et qui contient, selon M. H. Rose :

| | | |
|---|---|---|
| Peroxide de titane.... | 0,765 | 1,000 |
| Acide sulfurique..... | 0,076 | |
| Eau..... | 0,159 | |

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphure.* — M. Chenevix a annoncé qu'en chauffant du phosphate de titane avec du charbon, en obtenait un phosphure fusible, d'un blanc pâle, métallique, cassant, et à structure grenue; mais l'existence de ce phosphure est peu vraisemblable.

*Phosphate.* — Le *phosphate* est insoluble dans l'eau

Digitized by Google

et a l'aspect de l'alumine; desséché, il ressemble à la gomme arabique.

*Arséniate.* — L'*arséniate* est semblable au phosphate.

*Nitrate.* — Le *nitrate* est très acide et se décompose aisément par la chaleur.

ARTICLE V. — *Composés chlorés et fluorés.*

Caractères. *Chlorure.* — Le *chlorure* de titane est liquide, incolore, transparent, lourd. — Il répand des vapeurs dans l'air, et il bout à une température supérieure à 100°. — Il n'attaque pas le mercure. — On peut le distiller sur du potassium sans l'altérer; mais si on le fait passer en vapeur sur ce métal échauffé dans un tube, il y a réduction avec réaction violente. — L'eau le transforme en acide hydro-chlorique et en peroxide de titane; ce dernier reste dissous dans l'acide, si la décomposition s'opère lentement sans production de chaleur, par exemple par l'action de l'air humide; mais si l'on mêle le chlorure avec de l'eau, le mélange s'échauffe, et la dissolution est louche. — Il absorbe tranquillement et sans chaleur le gaz ammoniac desséché. — Il se combine avec le chlorure de soufre et avec les chlorures alcalins. — Il ne dissout pas le chlorure de fer. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Titane..... | 0,2554 | — | 100 | $Ti\,Ch^4$ |
| Chlore..... | 0,7444 | — | 291,46 | |

Préparation. On le prépare en faisant passer du chlore gazeux sur un mélange intime d'oxide de titane et de charbon, chauffé au rouge dans un tube. Pour le purifier et lui enlever l'excès du chlore qu'il peut contenir, on le distille plusieurs fois, d'abord avec du mercure, et enfin avec du potassium.

Caractères. L'*ammonio-chlorure* est pulvérulent et d'un beau rouge-brun. — Exposé à l'air, ce composé en attire l'humidité et devient blanc. — Il se dissout dans l'eau sans la troubler. — Quand il a absorbé de l'eau la chaleur le décompose en peroxide de titane et en sel ammoniac; mais lorsqu'il est anhydre il se sublime pour la plus grande partie, et se condense en une masse cristalline d'un blanc jaunâtre qui contient de l'acide muriatique libre, et il

Digitized by Google

laisse les parois du vase enduites d'une légère couche de titane métallique. — Le potassium et le sodium le réduisent complètement à l'aide d'une douce chaleur. — Lorsqu'on le fait passer en vapeur, avec du gaz ammoniac, à travers un tube rouge, il se réduit complètement.

Selon M. H. Rose, il est analogue à l'ammonio-chlorure d'étain, et il est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorure de titane.... | 0,8471 | — | 1 at |
| Ammoniaque..... | 0,1529 | — | 1 |

Selon M. Perzoz, il contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorure de titane... | 0,658 | — | 1 at |
| Ammoniaque..... | 0,342 | — | 12 |

Le *chlorure de titane et de soufre* est liquide, cristallisable à une basse température, et très volatil. — Il contient 1 atome de chlorure de titane et 2 atomes de chlorure de soufre. Caractères.

*Fluorure.* — Le *perfluorure de titane* préparé par *voie humide* cristallise; les cristaux sont décomposés par l'eau en oxi-fluorure insoluble et hydro-fluate de fluorure soluble. — L'*oxi-fluorure* ne se décompose que très difficilement par la chaleur, et il n'abandonne tout son acide que dans une atmosphère d'ammoniaque.

Le *perfluarure* préparé par *voie sèche* est un liquide incolore fumant comme le chlorure. — On l'obtient en distillant du peroxide de titane dans un appareil de platine avec du spath fluor et de l'acide sulfurique fumant.

L'*hydro-fluate de fluorure* est analogue à l'acide fluo-silicique, et forme avec les oxides des fluorures ou fluo-titanates doubles dans lesquels le fluorure de titane est l'élément négatif. Ces combinaisons sont complètement décomposées par l'acide sulfurique concentré, qui en dégage de l'acide hydro-fluorique, et par le potassium, qui en sépare le titane à l'état métallique.

Les *fluo-titanates* de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de magnésie, de plomb, de cuivre et de fer, sont solubles et incristallisables. — Le fluo-titanate d'ammoniaque soumis à l'action de la chaleur, laisse d'a-

Digitized by Google

bord dégager du fluate d'ammoniaque, puis le résidu se fond, se sublime, et se condense en flocons blancs solubles dans l'eau.

ARTICLE VI. — *Composés borés et silicés.*

*Borates.* — (Voy. *Réactifs*, T. I, p. 470.)

*Silicates.* — Les oxides de titane et la silice ne paraissent pas pouvoir se combiner par *voie sèche*, s'il n'y a pas présence d'une autre base. On n'a pas essayé de produire ces combinaisons par *voie humide*.

Préparation. *Silico-titanate.* — En faisant fondre du peroxide de titane avec un excès de silice et avec un excès de carbonate de potasse ou de soude, et délayant la matière fondue avec de l'eau, l'excès de silice et d'alcali se dissolvent, et le résidu est un silico-titanate alcalin. — Le sel se dissout aisément dans l'acide muriatique, et quand après avoir étendu d'eau la dissolution, on la soumet à l'ébullition, il se forme à la surface une pellicule qui se dépose dès qu'elle a acquis une certaine épaisseur. — Les silico-titanates alcalins ainsi préparés sont analogues, par la composion, au silico-titanate de chaux naturel ou sphène. Leur formule est $K^2S^3T^3$; ils contiennent :

Composition.

| | Sel de potasse. | | Sel de soude. |
|---|---|---|---|
| Alcali. . . . . | 0,445 | — | 0,348 |
| Oxide de titane.. | 0,327 | — | 0,384 |
| Silice . . . . . | 0,228 | — | 0,268 |

Réductibilité. Les silicates de titane simples ou multiples sont irréductibles par cémentation; seulement ceux qui contiennent du peroxide se changent en silicates de protoxide quand on les chauffe au contact des combustibles; cependant il est probable que si on les mêlait intimement de charbon, la plus grande partie du titane se réduirait à l'état métallique, ainsi que cela arrive avec l'oxide pur; car quand on chauffe un verre titanique quelconque dans un creuset brasqué, le culot se trouve toujours enduit d'une pellicule de titane métallique, lors même que le verre ne contient qu'une très petite quantité d'oxide : aussi ce caractère est-il très

Digitized by Google

propre à faire reconnaître la présence du titane dans un silicate, etc.

ARTICLE VII. — *Composés carbonés.*

*Carbonate.* — Le *carbonate* n'existe pas.

*Oxalate.* — L'*oxalate* obtenu en versant de l'acide oxalique dans une dissolution muriatique de titanate de potasse est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts, et même dans l'acide oxalique. Il est composé, selon M. H. Rose, de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de titane... | 0,7377 | 1,0000 |
| Acide oxalique..... | 0,1056 | |
| Eau..... | 0,1567 | |

Lorsqu'on précipite le titane de la dissolution muriatique du titanate de potasse par l'oxalate d'ammoniaque, après avoir neutralisé la liqueur, autant que possible, par l'ammoniaque, le précipité qui se forme est très gélatineux; et il est composé, selon M. Laugier, d'oxalate de titane et de muriate d'ammoniaque. On peut très aisément le filtrer et le laver sur le filtre; mais si on le fait digérer dans l'eau chaude, même après qu'il a été desséché, il se dissout, et donne une liqueur louche, comme de l'eau de savon : en rapprochant cette liqueur, elle devient gluante comme de l'amidon, et il n'est plus possible de l'éclaircir par la filtration.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est analogue à l'oxalate : il donne par la calcination en vase clos une poudre noire métalloïde dont on n'a pas examiné la nature.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

Les espèces minérales qui renferment du titane, sont :

1°. L'*anatase* ou *oisanite*;
2°. Le *peroxide* ou *ruthile*;
3°. Les *titanates de protoxide de fer et de manganèse*;
4°. Le *titanate de peroxide de fer* ou *craïonite*;
5°. Le *polymignite* ou *titanate de zircône*, etc.;

Digitized by Google

6°. L'*æschinite*, autre *titanate de zircône* ou *cérium*;

7°. Et le *sphène* ou *silico-titanate de chaux*.

Gisemens. Toutes ces espèces se rencontrent dans les terrains primitifs et intermédiaires : les titanates de fer y forment souvent des couches puissantes et d'une grande étendue. On trouve du peroxide de titane en beaux cristaux dans les masses de fer carbonaté argileux des houillères. Les minerais de fer en grains de toutes les époques renferment souvent de petits cristaux disséminés de titanate de fer. Mais c'est surtout dans les roches volcaniques que le titane abonde; il y est toujours combiné avec la fer et le manganèse.

1°. *Anatase, oisanite.* — Ce minéral est excessivement rare; on le trouve dans l'Oisans et dans quelques autres lieux, disséminé dans des roches primitives et accompagné

Caractères. d'albite. — Il est en cristaux dont la forme principale est un octaèdre à base carrée, très allongé, dont les faces sont inclinées de part et d'autre de la base de 136° 47′. — Il est d'un bleu-indigo, brun rougeâtre ou jaunâtre, et l'on observe souvent ces diverses nuances de couleur dans le même cristal. Il est presque toujours transparent ou du moins fortement translucide, très éclatant, assez dur pour rayer le verre; sa cassure est lamelleuse. — Sa p. s. est de 3,857. — Il ne contient que du titane, et tout porte à croire que ce métal y est, du moins pour la plus grande partie, à l'état de protoxide; cependant il est essentiel de faire remarquer que les formes de l'anatase peuvent se dériver, par des lois simples, de celles du rutbile, qui n'est que du peroxide de titane.

Caractères. 2°. *Peroxide, rutbile, schorl rouge.* — Cette espèce se trouve le plus souvent cristallisée en prismes à quatre ou six faces, qui dérivent d'un octaèdre à base carrée, ou d'un prisme droit carré dont la hauteur et le côté sont à peu près : : 21 : 46. — Il est rougeâtre ou brun, le plus souvent opaque, mais quelquefois transparent. Il est lamelleux dans un sens et conchoïde dans un autre sens, éclatant dans sa cassure, aigre, assez dur pour rayer le verre, mais rayé lui-même par le quarz. Sa poussière est d'un rouge de grenade ou d'un blond sale. — Sa p. s. varie de 4,18 à 4,28. — On l'a

Digitized by Google

rencontré quelquefois, à Moutiers en Savoie par exemple, en aiguilles fasciculées ou tricotées, tantôt d'un rouge-hyacinthe, tantôt d'un jaune d'or très éclatant ou d'un jaune de paille. — Lorsqu'on chauffe le ruthile en poudre avec de l'acide sulfurique concentré il se dissout beaucoup de fer et un peu de titane, et le résidu devient d'un beau rouge de grenade.

Toutes les analyses qui ont été faites prouvent que c'est du peroxide de titane mêlé de 0,015 à 0,020 d'oxide de fer, d'un peu d'oxide de manganèse et quelquefois d'une trace d'oxide d'étain. Composition.

3°. *Titanates de fer et de manganèse.* (*Voy.* le chapitre Fer.)

4°. *Craisonite.* (*Voy.* le chapitre Fer.)

5°. *Polymignite.* — Ce minéral vient de Frideriksnern en Norvége ; il se trouve dans une syénite. — Il est en cristaux prismatiques rectangulaires très minces, et longs de 1 à 4 lignes, noir, opaque, très éclatant, presque métallique. Il raie le verre. — Sa p. s. est de 4,808. — Au chalumeau, il est inaltérable et infusible sans addition. Il fond aisément avec le borax en un verre jaunâtre qui devient opaque au flamber, et qui prend une couleur rouge avec l'étain. Le sel de phosphore le dissout aisément, et donne un verre qui devient rouge au feu de réduction, et qui n'éprouve aucun changement par l'étain. Avec la soude, le polymignite se change en une masse d'un gris rougeâtre sans se fondre. — Ce minéral est attaquable par l'acide sulfurique — Une analyse faite sur une très petite quantité a donné à M. Berzelius : Caractères. Composition.

| | |
|---|---|
| Acide titanique ..... | 0,4630 |
| Zircône..... | 0,1414 |
| Yttria..... | 0,1150 |
| Oxide de cuivre..... | 0,0500 |
| Oxide de fer..... | 0,1220 |
| Oxide de manganèse ..... | 0,0270 |
| Chaux..... | 0,0420 |
| Magnésie, potasse, silice.. | traces |

6°. L'*æschinite* a été rapportée des environs de Minsk dans l'Oural. C'est un minéral extrêmement rare. M. Hartwall y a trouvé approximativement :

| | | |
|---|---|---|
| Acide titanique..... | 0,560 | 0,979 |
| Zircône..... | 0,200 | |
| Oxide de cérium..... | 0,150 | |
| Chaux..... | 0,038 | |
| Oxide de fer..... | 0,026 | |
| Oxide de zinc..... | 0,005 | |

Gisement. 7°. *Sphène, titanite, silico-titanate de chaux.* — Le *sphène* se trouve fréquemment répandu en petits grains dans les roches primitives; on ne le rencontre que rarement en Caractères. cristaux un peu gros. — Les formes variées sous lesquelles il se présente peuvent dériver d'un prisme oblique rhomboïdal d'environ 138°, 30′ et 46°, 30′ dont la face est inclinée sur les pans d'environ 121°, 50′. Il offre fréquemment des hémitropies. Il est ordinairement d'un blanc jaunâtre ou d'un jaune-isabelle; mais quelquefois il est brunâtre, violâtre ou verdâtre. Il a beaucoup d'éclat. Sa cassure est scapiforme dans un sens et conchoïde dans l'autre. Le plus souvent il est translucide, quelquefois opaque. Il raie le verre. — Sa p. s. est de 3,33 à 3,51. — Au chalumeau il se fond sur les bords en un verre sombre, avec une légère tuméfaction. Il se dissout assez facilement dans le borax, et donne un verre d'un jaune plus ou moins brun. Il se dissout moins facilement dans le sel de phosphore, et produit un verre qui prend la couleur caractéristique du titane lorsqu'on le chauffe au feu de réduction, surtout avec de l'étain. La soude le convertit en un verre opaque. — Il est attaquable par les acides forts à l'aide d'une longue digestion. — Les analyses qui en ont été faites ne s'accordent pas entre elles. M. H. Rose y a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Chaux..... | 0,19 | 1,00 |
| Silice..... | 0,33 | |
| Acide titanique..... | 0,48 | |

composition qui est représentée par la formule $C^2S^3T^3$.

*Produits d'arts.* — Les seuls produits d'arts dans lesquels on trouve du titane sont des scories qui s'amassent dans les

creusets de quelques hauts-fourneaux, principalement de ceux qui sont alimentés par des minerais des houillères. Il est disséminé en grains cristallins à l'état métallique dans ces scories. — On avait observé ces cristaux métalliques il y a déjà long-temps; les métallurgistes les désignaient sous le nom de *pyrites des fourneaux*. C'est Wollaston qui a fait connaître leur véritable nature.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essais.* — Nous avons vu que les *oxides de titane* purs ou combinés avec des silicates ne sont pas réductibles par cémentation, et qu'on ne parvient pas même à les réduire complètement en les mélangeant de charbon; il suit de là qu'il n'est pas possible de doser le titane à l'état métallique par la *voie sèche*, et qu'on ne peut pas non plus par ce moyen le séparer des terres et des oxides irréductibles; mais comme il a la propriété de ne former aucun alliage, toutes les fois que l'oxide de titane n'est mêlé ou combiné qu'avec des oxides aisément réductibles, on le dose aisément par la *voie sèche* en fondant la matière, au creuset brasqué, avec une proportion de verre terreux suffisante pour former un composé fusible avec lui : l'augmentation de poids que le verre a acquis après l'essai donne exactement la proportion de cet oxide. (Voy. *Fer.*)

Dans les hauts-fourneaux qui sont alimentés par des minerais qui renferment du titane, on trouve au fond du creuset, quand on met hors, des masses scoriformes dans lesquelles il y a çà et là des grains cristallisés de titane métallique. La production de métal a probablement lieu auprès de la tuyère, à la surface des gouttes de scories qui dans ce lieu traversent une masse de charbon excessivement échauffée; puis au fond du creuset les pellicules métalliques qui sont infusibles nagent au milieu de la masse vitreuse, s'agglomèrent, sont poussées par le vent dans les angles, et s'y fixent avec les amas de fer ductile qui se forment toujours dans quelques parties du creuset. — Il est probable que si l'on traitait des



Digitized by Google

minerais très titanifères, on trouverait des cristaux de titane métallique disséminés dans les laitiers mêmes, mais que cependant la plus grande partie de l'oxide ne serait pas réduite, et resterait combinée dans ces laitiers.

*Préparation, titane métallique.* — Nous allons indiquer ici les différens moyens que l'on peut employer pour se procurer le *titane métallique* et le *peroxide de titane* purs.

1°. Le moyen le plus commode de se procurer le *titane métallique*, est de l'extraire des scories titanifères de hauts-fourneaux, qui ne sont pas très rares. Ces scories se composent de fonte douce affinée et de silicates attaquables par les acides. On les concasse grossièrement, et on les traite par l'acide muriatique ou par l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, puis on lave. Si le résidu contient de la silice gélatineuse on enlève celle-ci au moyen de la potasse liquide, qui la dissout; et si ensuite il reste quelques grains pierreux on les sépare aisément par un lavage fait avec soin à l'augette à main. On a ainsi du titane absolument pur et bien cristallisé.

2°. On peut obtenir aussi du titane cristallisé, mais en grains beaucoup plus petits ou en poudre microscopique violacée, par le procédé que nous avons donné pour préparer le sulfure. On peut se servir pour cela de l'oxide de titane natif et impur. On le réduit en poudre très fine, on le mêle avec environ $\frac{3}{4}$ de carbonate de soude anhydre, 1 de soufre et $\frac{1}{5}$ de charbon; on tasse ce mélange dans un creuset brasqué, et l'on chauffe à la plus forte température d'un fourneau d'essai pendant deux heures environ. On obtient un culot compacte noir, pénétré de lamelles jaunes de laiton de sulfure de titane et de grains cristallins rouges de titane métallique. On le concasse grossièrement, et on le délaie à grande eau. Il se dégage une petite quantité d'hydrogène sulfuré, et la liqueur est colorée en vert par une petite quantité de sulfure de fer; mais elle ne contient pas de sulfure de titane. On traite la matière lavée par l'acide sulfurique concentré à froid; tout le fer se dissout avec une certaine quantité de titane qui se trouvait à l'état de pro-

Digitized by Google

toxide. Après ce traitement le résidu est un mélange de sulfure de titane, de titane métallique et de protoxide. On le fond une seconde fois avec du carbonate de soude et du soufre pour convertir la plus grande partie du protoxide en sulfure et en métal, etc.; puis par un lavage sur l'augette on parvient à en extraire séparément du titane métallique et du sulfure pur. Il se produit d'autant plus de titane métallique que l'on chauffe plus fortement et pendant plus longtemps; mais il ne semble pas possible d'éviter qu'il y reste du sulfure. A la chaleur blanche le mélange d'oxide de titane et de la matière sulfurante donne une masse noire semblable à du jayet, qui doit être un composé de titanite et de persulfure alcalin. A une température plus élevée le persulfure alcalin réagit sur le titanite, et il se forme du sulfure de titane; puis, quand le sulfure alcalin a perdu tout son excès de soufre, il réagit sur le sulfure de titane, et une partie du métal devient libre. Comme le fer se sulfure à une basse température, et que ce sulfure se dissout dans les acides faibles, en traitant la matière fondue à la chaleur blanche seulement, par de l'acide sulfurique affaibli, on peut enlever tout ce métal, et obtenir en résidu de l'oxide de titane bien pur.

3°. On peut réduire l'oxide de titane par le potassium; mais il y a toujours une certaine portion de l'oxide qui échappe à l'action du réductif.

4°. M. Berzelius a obtenu du titane métallique en chauffant du fluo-titanate de potasse sec avec du potassium: il y a vive ignition.

5°. Mais M. H. Rose a trouvé que le meilleur moyen d'obtenir ce métal pur est le suivant: on triture ensemble avec précaution de l'ammonio-chlorure de titane avec du sodium, dans un mortier d'agate; on introduit le mélange dans un matras de verre un peu grand; on ferme celui-ci avec un bouchon à travers lequel on fait passer un tube de verre recourbé, et l'on chauffe à la la lampe. La réaction est très forte, mais le matras ne casse jamais; il se produit une fumée noire épaisse qui se dépose dans le vase et dans le tube. On lave avec de

Digitized by Google

l'eau fortement acidifiée avec de l'acide muriatique, et à la fin avec de l'eau presque pure; mais on ne peut pas se servir d'eau absolument privée d'acide, parce que le titane passerait à travers le filtre. On doit préférer le sodium au potassium pour cette préparation, parce que celui-ci agit trop fortement, et qu'on ne pourrait pas sans danger le triturer avec l'ammonio-chlorure.

*Oxide.* — Pour préparer l'oxide de titane pur on se sert du peroxide ou des minéraux appelés *fer titané* natif. Dans tous les cas la difficulté consiste à séparer jusqu'aux dernières traces de fer. Voici les différens moyens que l'on peut employer.

1°. On fait fondre au creuset de platine du ruthile porphyrisé avec 3 p. de carbonate de potasse; on lave pour enlever l'excès d'alcali; on dissout le résidu à froid dans l'acide muriatique un peu étendu, et l'on fait bouillir; on recueille l'oxide de titane qui se précipite, et on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide muriatique; mais comme il retient encore un peu d'oxide de fer, il faut pour le purifier le faire digérer avec de l'acide muriatique concentré, ou bien avoir recours à l'un des moyens suivans.

2°. On sature autant que possible avec de l'ammoniaque la dissolution muriatique préparée comme ci-dessus, puis on y verse de l'oxalate d'ammoniaque tant qu'il s'y forme un précipité. Le dépôt, bien lavé, donne, par la calcination, de l'oxide de titane pur, mais il en reste beaucoup dans la liqueur; en y versant du carbonate d'ammoniaque goutte à goutte on peut en précipiter encore du titane exempt de fer; puis en sursaturant d'ammoniaque on précipite le reste du titane avec le fer, et en traitant le dépôt par l'acide muriatique bouillant on en sépare la plus grande partie du fer, sinon la totalité.

3°. Le titane est précipité de ses dissolutions avant le fer par les alcalis et par les carbonates alcalins; mais lorsque le fer est au *maximum* d'oxidation, on ne peut pas séparer exactement les deux métaux l'un de l'autre par ce moyen, tandis que quand il n'est oxidé qu'au *minimum*,

Digitized by Google

la séparation peut en être très nette. On ramène le fer au *minimum* d'oxidation de trois manières. 1°. On introduit la dissolution des deux oxides, très étendue d'eau, dans une cornue tubulée placée sur le feu, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; ou bien on y verse une certaine quantité d'un hydro-sulfate alcalin; puis on fait bouillir pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré; après quoi l'on précipite dans la cornue même le titane sans fer, par le moyen d'un carbonate alcalin employé en quantité suffisante; on laisse le dépôt se former dans la cornue bien bouchée, on décante, et on lave de nouveau par décantation avec de l'eau bouillie; on peut aussi ajouter à l'eau de l'acide acétique, qui ne dissout pas l'oxide de titane, et qui dissoudrait le protoxide de fer, s'il y en avait eu de précipité. 2°. L'acide sulfureux peut exister pendant quelque temps dans une même dissolution avec le peroxide de fer; mais cette coexistence est de courte durée à froid, et si l'on chauffe, le peroxide passe presque instantanément à l'état de protoxide; l'excès d'acide sulfureux maintient le fer à cet état sans avoir d'inconvénient. Ce réactif est donc plus commode que l'hydrogène sulfuré. 3°. En mêlant à la dissolution des deux oxides un sel de protoxide de titane pur ou ferrugineux, tout le fer est ramené au *minimum* d'oxidation par le protoxide de titane, qui lui enlève de l'oxigène, et l'on peut faire la séparation des deux métaux comme il vient d'être dit.

4°. M. H. Rose a donné un procédé qui a beaucoup d'analogie avec le précédent. Il consiste à précipiter les deux oxides de leur dissolution par l'ammoniaque, à les faire digérer, encore humides, avec de l'hydro-sulfate d'ammoniaque, qui change l'oxide de fer en sulfure, et à les traiter ensuite par une petite quantité d'acide muriatique étendu, qui dissout ce sulfure et laisse l'oxide de titane pur. Si le titane contient de l'étain, ce qui a lieu assez souvent, on sépare ce métal en lavant bien le dépôt mis en digestion avec de l'hydro-sulfate, avant de le traiter par l'acide muriatique.

5°. On mêle 1 p. de minerai de titane en poudre avec

Digitized by Google

1 à 2 p. de carbonate de soude, et 1 à 2 p. de fleur de soufre; on introduit le mélange, à petites doses et à mesure qu'il s'affaisse, dans un creuset brasqué chauffé à 50 ou 60° p. seulement, et l'on obtient un culot compacte, d'un beau noir, et luisant comme du jayet, dans lequel le fer est à l'état de sulfure, et le titane pour la plus grande partie à l'état de protoxide. On pulvérise le culot, on le délaie dans une grande quantité d'eau, et l'on décante : la liqueur est verte et entraîne une quantité notable de sulfure de fer. On traite le résidu à froid par l'acide sulfurique; il se dissout beaucoup de titane, et du fer s'il en reste; et comme ce métal est alors dans la liqueur à l'état de protoxide, on en sépare le titane comme il a été dit plus haut. Ensuite on fait chauffer le résidu à une douce chaleur, avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on obtient une dissolution de protoxide de titane à peu près pur. Enfin en grillant la partie insoluble pour en séparer le charbon dont elle peut être mélangée, on a de l'oxide de titane blanc et parfaitement pur.

6°. M. H. Rose fait fondre du fer titané avec du soufre, dans un creuset de terre, et traite la masse fondue par de l'acide muriatique concentré qui enlève la plus grande partie du fer; mais il en reste encore une petite quantité dans l'oxide de titane. Pour purifier celui-ci, il l'introduit dans un tube de porcelaine qu'il chauffe à une température blanche, et il fait passer à travers un courant de gaz hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la quantité d'eau qui se produit commence à diminuer sensiblement; ensuite il traite la matière par l'acide muriatique concentré, qui dissout tout le fer amené à l'état de sulfure, et il calcine l'oxide de titane pour brûler le soufre dont il peut être mélangé. Pour que l'oxide de titane puisse se filtrer aisément, il est nécessaire de chauffer le tube de porcelaine à une température très élevée.

7°. Le sulfure de titane se transforme par le grillage en peroxide d'un blanc perlé.

8°. On dissout de l'hydrate de titane ferrugineux humide dans de l'acide tartrique, ou du titanate de po-

Digitized by Google

tasse dans de l'acide muriatique, ou enfin du fer titané dans de l'acide sulfurique, en ajoutant aux deux dernières dissolutions de l'acide tartrique en quantité suffisante pour qu'elles ne se troublent pas par l'ammoniaque; on sursature les liqueurs par cet alcali, puis on y verse de l'hydro-sulfate d'ammoniaque, qui précipite tout le fer à l'état de sulfure, sans aucun mélange de titane. On laisse déposer, et l'on décante sans laver le précipité, parce qu'il pourrait se dissoudre un peu de fer; on évapore les liqueurs à siccité, on calcine le résidu au contact de l'air, pour brûler le charbon que produit l'acide tartrique, et l'on a de l'oxide parfaitement pur quand les dissolutions ne contiennent pas de matières fixes. Si elles contenaient un alcalis fixe, il faudrait pour avoir l'oxide pur, le précipiter par une décoction de noix de galle, et griller le précipité.

9°. Selon M. Dumas, les chlorures de titane et de fer ne se combinent ni ne se mélangent ensemble; en sorte qu'en faisant passer du chlore sur un mélange d'oxide de titane ferrugineux et de charbon chauffé au rouge, et abandonnant au repos la liqueur qui résulte de la condensation des chlorures, le chlorure de fer tombe au fond, et que par décantation on peut avoir du chlorure de titane pur : en décomposant ce chlorure par l'eau et par l'ammoniaque on a de l'hydrate, etc.

10°. Lorsqu'on chauffe dans un creuset brasqué, à la température de 150°, un mélange d'oxide de titane-ferrugineux et de carbonate de soude, le titane passe à l'état de protoxide, et le fer s'y trouve disséminé en grenailles plus ou moins grosses : en pilant la matière et la passant à travers un tamis fin, on sépare la plus grande partie de ces grenailles, et l'on peut enlever les plus petites à l'aide du barreau aimanté; mais il en reste toujours une certaine quantité qui adhère à l'oxide. En traitant celui-ci par l'acide muriatique concentré, le fer se dissout avec une certaine quantité de protoxide de titane; la partie non attaquée se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant, et le sulfate, évaporé et calciné, donne du peroxide pur ou qui ne retient que des traces de fer.

Digitized by Google

11°. Quoique les procédés de préparation que nous venons de décrire puissent réussir quand on les exécuté avec quelque soin, nous allons encore en faire connaître un autre qui est infiniment préférable et qui produit de l'oxide aussi blanc que de la farine. Le titane et le fer ayant été dissous dans un acide quelconque, on étend la liqueur de beaucoup d'eau et on la sursature d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter la petite quantité d'étain, etc., qui peut s'y trouver; puis, en y versant de l'ammoniaque en excès, on en précipite tout l'oxide de titane coloré en noir par le fer qui se trouve à l'état de sulfure. On laisse le dépôt se tasser; on décante la liqueur surnageante, et on la remplace immédiatement par de l'acide sulfureux liquide employé en quantité suffisante pour qu'il conserve une forte odeur. Tout le sulfure de fer se dissout immédiatement en donnant naissance à de l'hyposulfite, et l'oxide de titane devient d'un blanc parfait; on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide sulfureux, on le dessèche, etc. Il y a deux moyens principaux de rendre le rhutile soluble dans les acides. 1°. On le fond au creuset d'argent avec 2 p. de potasse ou de soude caustique, ou au creuset brasqué avec 2 p. de carbonate alcalin; l'on délaie la matière dans une très grande quantité d'eau froide; on laisse reposer, et on lave par décantation : de cette manière on se débarrasse d'une grande quantité d'alcali, et l'on consomme moins d'acide pour opérer la dissolution. Mais il est très essentiel d'opérer le lavage à froid, parce que si l'on chauffait, la matière lavée ne serait plus qu'incomplètement soluble dans les acides, et produirait des liqueurs qu'il serait impossible d'obtenir limpides et de filtrer. On fait digérer le résidu du lavage dans de l'acide muriatique de force moyenne à froid; l'on étend d'eau, et ordinairement tout se dissout. Mais ce procédé a l'inconvénient d'introduire en combinaison dans l'oxide une certaine quantité d'alcali qu'il est presque impossible d'en séparer complètement ensuite. 2°. Le moyen suivant est préférable sous ce rapport. On mêle le rhutile pulvérisé et tamisé

Digitized by Google

avec son poids de chlorure de barium, et l'on chauffe le mélange dans un creuset brasqué, à la température d'un essai de fer. On obtient un culot noir bien aggloméré, mais qui se délaie promptement dans l'eau et s'y réduit en une boue noire; on lave complètement cette boue, et l'on met à part les liqueurs qui contiennent du chlorure de barium parfaitement pur. La boue insoluble est un mélange d'oxide noir de titane, de titanate de baryte et de fer métallique. On la fait chauffer dans une fiole avec de l'acide sulfurique concentré employé en excès, et jusqu'à ce qu'elle soit complètement décolorée, et on laisse ensuite reposer et refroidir. Le sel de titane se prend en masse au fond du vase; on décante l'acide qui surnage, et qui ne contient que très peu de titane, pour s'en servir dans une autre opération; on traite après cela le résidu par l'eau, dans laquelle il se dissout très facilement, et il ne reste en définitive que du sulfate de baryte provenant de la décomposition du titanate de baryte qui se produit dans l'opération de la *voie sèche*. La production de ce titanate est due à ce qu'il se forme une certaine quantité de chlorure de fer, qui se volatilise à la faveur du chlorure de barium : aussi remarque-t-on que la perte de poids que les culots éprouvent est d'autant plus grande que le minerai renferme plus de fer.

Si pour faire la préparation on se servait d'un oxide très ferrugineux, il faudrait, après avoir lavé dans l'eau, traiter le résidu par une petite quantité d'acide sulfurique concentré à chaud, bien laver, etc. : de cette manière on dissoudrait la presque totalité du fer avec une quantité de titane négligeable, et l'on acheverait de traiter le résidu comme il a été dit plus haut.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XIV.

## DU CÉRIUM.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. Les minerais qui renferment le *cérium* sont connus depuis long-temps; mais ce n'est que vers 1804 que Klaproth d'un côté, et Gahn et Berzelius de l'autre, ont reconnu qu'ils renfermaient un corps nouveau auquel on a donné le nom de *cérium*.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Préparation. Il est très difficile d'obtenir le cérium à l'état métallique et parfaitement exempt de mélange d'oxide; on ne peut y réussir ni en cémentant l'oxide dans du charbon à la plus haute température, ni en faisant passer de la vapeur de potassium sur cet oxide chauffé au rouge. Le potassium réduit le fluorure, mais d'une manière imparfaite, et d'ailleurs on ne peut pas séparer par l'action des acides le fluorure dont le métal reste toujours mélangé. Le seul moyen que l'on puisse employer est, selon M. Mosander, la réduction du chlorure par le potassium. Voici comment il faut procéder. On prépare du chlorure de cérium dans un tube de verre, en décomposant le sulfure par le chlore, comme il sera dit plus bas; puis on met le tube en communication par le moyen d'un bouchon de liége, avec un appareil qui fournit du gaz hydrogène. Quand le tube est plein de gaz, on porte un morceau de potassium immédiatement derrière le chlorure, et on le fait fondre, afin que le pétrole qui le mouille soit emporté par le gaz hydrogène. On chauffe le chlorure d'abord tout près du potassium, jusqu'à une forte incandescence, et ensuite on chauffe aussi le potassium avec une

Digitized by Google

seconde lampe à alcool, pour le faire passer en vapeur avec le gaz hydrogène sur le chlorure. La décomposition a lieu avec une légère ignition, et quelquefois avec détonation faible. La matière qui reste dans le tube est dure et agglomérée. On la lave rapidement avec de l'alcool à 0,84 de densité, pour dissoudre le chlorure de potassium; on exprime le résidu dans du papier joseph, et on le fait sécher dans le vide; c'est du cérium pur.

Ce métal se présente en forme de poudre dont la couleur varie du chocolat foncé au rouge-rose : il retient toujours une petite quantité d'oxide, et quelquefois même de l'oxichlorure. Sous le frottement il prend un léger éclat grisâtre. — Il ne conduit pas l'électricité. — Il répand sous l'haleine l'odeur du gaz hydrogène. — Il s'oxide peu à peu à l'air, et sa couleur pâlit. — Par le grillage il s'enflamme longtemps avant l'incandescence. — Il détone avec le nitre et avec le chlorate de potasse aussitôt que ces sels entrent en fusion. — Il décompose très promptement l'eau, même à la température de zéro, et l'effervescence est extrêmement rapide dans l'eau b. — L'alcool à 0,84 l'attaque aussi, mais faiblement et lentement. — Tous les acides, même les plus faibles, le dissolvent rapidement avec dégagement de gaz hydrogène. — Le cérium s'enflamme dans la vapeur de soufre et dans le chlore gazeux; mais il n'éprouve aucune altération dans le soufre liquide ni dans la vapeur de phosphore. — Jusqu'à présent on n'a pu le combiner avec aucun métal. — Son atome pèse 574,696 Ce.

Caractères. — Oxidans. — Gazolites. — Métaux.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Le cérium produit avec l'oxigène deux oxides particuliers qui en se combinant entre eux peuvent former un oxide intermédiaire.

1°. Le *protoxide* est blanc. — A une très haute température il se fond en une masse compacte, opaque, à cassure un peu luisante, de couleur olivâtre pâle. — Il est fixe. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air il se sur-

Caractères.

Digitized by Google

oxide et devient de couleur fauve. — Son *hydrate* humide est gélatineux et demi transparent ; il jaunit à l'air en absorbant de l'oxigène ; desséché, il est opaque et d'un beau blanc. — Tous les acides, même les acides végétaux, se combinent avec cet hydrate ; mais il n'y a que les oxides un peu forts qui attaquent l'oxide calciné : l'oxide fondu se dissout dans l'acide muriatique, même à froid. — Les alcalis n'attaquent ni l'oxide ni l'hydrate, soit par *voie humide*, soit par *voie sèche*.

Composition. L'oxide est composé de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cérium..... | 0,8518 | — | 100 | $\dot{C}e$ |
| Oxigène..... | 0,1482 | — | 17,46 | |

On l'extrait de la *cérite*.

Caractères. 2°. Le *deutoxide* est d'un rouge fauve peu foncé, inaltérable par la chaleur. — Le charbon le ramène aisément à l'état de protoxide ; le gaz hydrogène le change en oxide. — Les acides forts le dissolvent et peuvent former avec lui des combinaisons salines ; mais ces combinaisons sont peu permanentes. Avec l'acide muriatique il donne du chlore pour peu que l'acide soit concentré et que l'on élève la tem-
Composition. pérature. — Il est composé de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cérium..... | 0,793 | — | 100 | $\dddot{C}e$ |
| Oxigène..... | 0,207 | — | 26,1 | |

Préparation. On le prépare en calcinant le nitrate de protoxide ou en précipitant une dissolution de cérium par un chlorite alcalin employé en excès. Son hydrate est d'un jaune peu foncé et est un peu soluble dans les carbonates alcalins.

3°. Lorsque l'on calcine de l'oxalate de cérium en vase clos à la chaleur blanche, il reste une poudre d'un jaune de soufre pâle, qui, selon M. Mosander, est un composé en proportions déterminées, de protoxide et de deutoxide.

Flux. Les oxides de cérium se fondent très bien avec toutes les matières vitreuses, et paraissent même augmenter leur fusibilité : ils ne leur communiquent aucune couleur lorsqu'il y a contact de charbon ; mais au contact de l'air ou au feu du dard extérieur du chalumeau ils leur donnent une teinte jaunâtre.

Digitized by Google

§ 2. — Sels.

1°. Les *sels de protoxide de cérium* sont incolores; leur saveur est sucrée et astringente ; ils ont toujours la réaction acide. — Il y en a beaucoup de solubles. — Les alcalis fixes caustiques forment dans leurs dissolutions des précipités d'hydrates blancs gélatineux. — L'ammoniaque ne précipite de la plupart que des sous-sels. — Les carbonates alcalins y forment des précipités de carbonate légers, blancs et écailleux. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas. — Les hydro-sulfates en précipitent de l'hydrate blanc qui ne retient pas d'hydrogène sulfuré. — L'infusion de noix de galle les colore en rouge marron sans les troubler. — Le sulfate de potasse en précipite un sel double. — Le tartrate de potasse et les oxalates alcalins en précipitent totalement le cérium à l'état de sel simple. — Les succinates et les benzoates ne les troublent pas. — Le prussiate jaune de potasse y forme des précipités blancs laiteux, solubles dans les acides. — Le prussiate rouge ne les précipite pas. — L'acide tartrique et diverses matières organiques empêchent leur précipitation par les alcalis et les hydro-sulfates.

2°. Les *sels de deutoxide* sont de couleur fauve ; mais ils se décolorent peu à peu en abandonnant spontanément de l'oxigène, et ils sont si peu permanens, qu'il est à peu près impossible de les obtenir à l'état solide.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

*Sulfure.* — Le *sulfure de cérium* est ordinairement en très petits grains sensiblement cristallins, d'un rouge de kermès plus ou moins foncé. M. Mosander dit qu'il l'a obtenu en petits cristaux ou en écailles d'un vert jaunâtre, transparens, et ayant quelque ressemblance avec l'or mutif. — Il est inaltérable à l'air. Par le grillage il brûle promptement avec flamme bleue, et se change en un sous-sulfate d'un rouge de brique très difficilement soluble dans les acides. — Il est peu altéré par l'eau ; — mais il se dissout rapidement dans les acides même les plus faibles, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. — Il Caractères.

Digitized by Google

n'est attaqué ni par la vapeur de phosphore, ni par la vapeur d'iode, ni par la vapeur de potassium; mais le chlore gazeux le décompose aisément. — La potasse caustique liquide le change en une poudre verte qui paraît être un oxi-sulfure.

Composition. Le sulfure de cérium correspond au protoxide, et est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cérium..... | 0,74 | — | 100 | $\dot{C}e$ |
| Soufre..... | 0,26 | — | 35,13 | |

Préparation. Il contient quelquefois un petit excès de soufre. — On l'obtient soit en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de l'oxide chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, soit en chauffant l'oxide à une forte chaleur blanche, avec un sulfure alcalin. Quand on emploie ce second moyen, on mêle ensemble parties égales d'oxide, de carbonate ou d'oxalate de cérium, de carbonate de soude sec et de fleur de soufre; on projette le mélange par petites portions successives dans un creuset brasqué de charbon chauffé au rouge; quand ce creuset est presque plein, on achève de le remplir avec de la brasque, on le munit de son couvercle et on le tient à une forte chaleur blanche, pendant environ une demi-heure. On a alors une masse caverneuse, d'un brun foncé et matte, qu'il suffit de laver à grande eau pour en extraire le sulfure de cérium à l'état de pureté.

On connaît un *oxi-sulfure* qui est sous forme d'une poudre verdâtre que les acides dissolvent avec dégagement d'hydrogène-sulfuré et dépôt de soufre. — On l'obtient en calcinant du carbonate avec du soufre.

*Sulfates.* — Le *sulfate de protoxide* est soluble dans l'eau et cristallise. Il peut être totalement décomposé par la chaleur. — Il forme avec le sulfate de potasse un sel double très peu soluble dans l'eau f., soluble dans l'eau b., et à peu près insoluble dans l'eau saturée de sulfate de potasse.

Le *sulfate de deutoxide* saturé de base est jaunâtre, brillant et d'un aspect cristallin. Il ne se dissout pas dans l'eau; mais il est soluble dans un excès d'acide. — Le *sul-*

Digitized by Google

*fate acide* cristallise par évaporation en aiguilles d'un jaune-orange ou d'un jaune-citron. Il se transforme par la calcination en sel de protoxide. L'acide muriatique produit le même effet, et il y a dégagement de chlore.

*Sulfite.* — L'hydrate de peroxide de cérium se dissout aisément dans l'acide sulfureux, en se changeant en protoxide. La dissolution, qui est incolore, laisse déposer une grande quantité de cérium, mais non pas la totalité, par l'ébullition.

*Séléniure.* — Le *séléniure* est pulvérulent, d'un rouge brun. — Il exhale une odeur désagréable. — Par le grillage il laisse dégager de l'acide sélénieux, et se transforme en sélénite basique blanc et pulvérulent. — On l'obtient en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du sélénite de protoxide chauffé au rouge dans un tube.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure* est pulvérulent, noir, infusible. — Par le grillage il se change peu à peu en phosphate. — On l'obtient, selon M. Mosander, en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré à travers du peroxide de cérium chauffé à la chaleur blanche : il se forme à la fois du phosphure et du phosphate; mais on enlève ce dernier au moyen d'un acide fort qui le dissout.

*Phosphate, arséniate.* — Le *phosphate* et l'*arséniate* sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides forts. Le phosphate est irréductible par le charbon.

*Nitrates.* — Le *nitrate de protoxide* est très soluble et incristallisable. Par la calcination il se change en deutoxide.

Le *nitrate de deutoxide* saturé de base est soluble dans deux fois son poids d'alcool. Le nitrate acide cristallise par refroidissement, mais il est déliquescent.

ARTICLE V. — *Composés chlorés et fluorés.*

1°. *Chlorure.* — Le *chlorure* de cérium est blanc, et fusible au rouge en un liquide incolore comme le chlorure de manganèse, déliquescent, et soluble dans trois Caractères.



Digitized by Google

à quatre fois son poids d'alcool. Lorsque après l'avoir dissous dans l'eau on évapore la dissolution, il en retient une certaine quantité en combinaison, et après cela il se décompose par la calcination en *oxi-chlorure*. Par la *voie sèche* les sulfures alcalins le transforment en sulfure. —

Composition. Il contient :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cérium..... | 0,565 | — | 100 | $CeCl^2$ |
| Chlore..... | 0,435 | — | 88,53 | |

Préparation. Selon M. Mosander, on le prépare comme il suit : on introduit dans un tube de verre long de 2 à 3 centimètres et de 5 à 6 millimètres de diamètre, une masse de sulfure telle, que le quart de la longueur du tube reste vide vers chaque extrémité. Par une de ces extrémités on fait arriver un courant de chlore sec, et l'on adapte à l'autre extrémité un vase contenant de l'hydrate de chaux, destiné à absorber l'excès de chlore. On chauffe à la lampe, et la décomposition s'opère promptement, le chlore entraîne le chlorure de soufre, et le chlorure de cérium reste dans le tube sous forme d'une masse blanche, poreuse et agglomérée. — Mais on l'obtient beaucoup mieux en dissolvant dans l'acide muriatique un mélange à parties égales d'oxide de cérium et de sel ammoniac, évaporant à sec, et chauffant le résidu jusqu'au rouge naissant dans une cornue de verre ou dans un creuset.

2°. Le *deutochlorure* dissous dans l'eau est de couleur fauve. Il se décolore en abandonnant du chlore, lentement si on l'abandonne à lui-même, et rapidement pour peu que l'on chauffe.

*Fluorures.* — Le protoxide et le deutoxide de cérium donnent avec l'acide fluorique des composés insolubles dans l'eau et dans un excès d'acide.

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure.* — Il y a un carbure de cérium qui a été découvert par M. Mosander ; il est pulvérulent, d'un brun-noir, pesant, et inattaquable par les acides. — Par le grillage il brûle promptement, et se transforme en deutoxide sans diminuer ni augmenter de poids. — Lorsqu'on le chauffe

Digitized by Google

avec du peroxide il y a décomposition réciproque, et il se forme du protoxide. — On l'obtient en calcinant de l'oxalate de cérium en vase clos, à la chaleur rouge faible, et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, et traitant le résidu, qui est un mélange de carbure et de deutoxide, par l'acide muriatique, qui ne dissout que ce dernier. Le résidu de la calcination de l'acétate en vase clos contient aussi du carbure de cérium.

*Carbonate.* — Le carbonate de protoxide est en écailles légères et nacrées semblables à l'acide borique, et facile à filtrer et à laver. Il se décompose aisément par la calcination. Tous les acides le dissolvent ou en expulsent l'acide carbonique. Il est insoluble dans les carbonates alcalins. Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de cérium.... | 0,6346 | |
| Acide carbonique..... | 0,2589 | $CeC^2 + 2Aq$ |
| Eau..... | 0,1065 | |
| | 1,00000 | |

On l'obtient soit en précipitant une dissolution de cérium par un carbonate alcalin, soit en faisant passer un courant de gaz acide carbonique à travers de l'hydrate non desséché tenu en suspension dans l'eau.

*Oxalate.* — L'*oxalate de protoxide* est grenu et léger, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique, un peu soluble dans les acides nitrique et muriatique. Par la calcination en vase clos il se change en oxide jaune, si la chaleur est forte, et en un mélange de carbone et de deutoxide, si la température est ménagée. — Il contient 0,60 de protoxide.

*Acétate.* — L'*acétate de protoxide* cristallise en grains inaltérables à l'air. Il est soluble dans l'eau, et l'on peut évaporer ses dissolutions à siccité sans le décomposer, pourvu que la chaleur soit très modérée. Il est à peine soluble dans l'alcool.

*Succinate, benzoate.* — Le *succinate* et le *benzoate* sont solubles dans l'eau et beaucoup plus solubles dans les acides.



Digitized by Google

*Tartrate.* — Le *tartrate de protoxide* est grenu, léger, doux au toucher, insipide, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts et dans l'acide tartrique.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

*Minéraux.* — Les minéraux qui renferment du cérium sont les suivans :

| | |
|---|---|
| Minéraux fluorés : . . . | 1°. Les *fluorures*,<br>2°. Les *yttro-cérites* ou *fluorures multiples*. |
| Minéraux silicés : . . . | 1°. Le *silicate* ou *cérite*,<br>2°. La *gadolinite*,<br>3°. La *cérine*,<br>4°. L'*allanite*,<br>5°. L'*orthite*,<br>6°. La *pyrorthite*, |
| Minéraux carbonés : . . . . | Le *carbonate*. |
| Minéraux à acides métalliques : | 1°. Le *polymignite*. (Voy. *Titane*.)<br>2°. L'*æschinite*. (Voy. *Titane*.)<br>3°. Et la *fergusonite*. (V. *Tantale*.) |

Gisement. Les minerais de cérium sont rares, et ne se rencontrent que dans les terrains anciens.

#### ARTICLE PREMIER. — *Minéraux fluorés.*

A. *Fluorures.* — On trouve à Finbo, à Brodbo et à Bastnaës en Suède, plusieurs combinaisons de cérium et de fluor, ou plutôt d'*oxide* et de *fluorure de cérium*; mais les minéraux qui les renferment étant fort rares, on n'a pas encore pu les analyser d'une manière rigoureuse. M. Berzelius distingue,

Le *fluate neutre*, $CeF + Aq$, qui contient approxima-

Digitized by Google

tivement, selon Hisenger :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de cérium..... | 0,757 | 1,000 |
| Acide fluorique..... | 0,108 | |
| Eau..... ... | 0,135 | |

Il est demi transparent et de couleur orange. — Au chalumeau, dans le matras, il abandonne de l'eau acide qui corrode le verre, et il devient blanc ; avec la soude il se divise et se gonfle sans se dissoudre.

2°. Le *sous-fluate de Finbo*. — Il est jaune, ressemble au jaspe-porcelaine, et présente quelques indices de cristallisation. — Au chalumeau il perd de l'eau et se rembrunit. Si on le chauffe au rouge, et si on le laisse refroidir, sa couleur passe du noir au brun sombre, puis au rouge, et enfin à l'orangé. Il est infusible, et inaltérable par la soude.

3°. Le *sous-fluate de Bastnaës*. — Il se comporte au chalumeau comme le précédent ; mais il paraît contenir une moindre proportion de base.

B. *Yttro-cérites*. — Les *yttro-cérites* sont des minéraux composés d'oxide de cérium, d'yttria et de chaux en proportions diverses, et combinés avec l'acide fluorique. Il paraît cependant qu'il existe un fluate de cérium et d'yttria sans chaux, dont la formule est (Ce, Y) F. Selon M. Berzelius, l'yttro-cérite de Finbo est composée de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide de cérium... | 0,1822 | — | 0,1645 |
| Yttria..... | 0,0911 | — | 0,0810 |
| Chaux..... | 0,4762 | — | 0,5000 |
| Acide fluorique.... | 0,2505 | — | 0,2545 |
| | 1,0000 | | 1,0000 |

Il est lamelleux ou à cassure unie, peu éclatant, opaque. Sa couleur varie du violet au rouge-gris ou blanc-gris. Il est rayé par le quarz. Sa p. s. est de 3,447. — Au chalumeau il exhale une vapeur aqueuse qui corrode le verre. Il est infusible sans addition ou avec la soude ; mais il se fond avec le gypse. Il est soluble en entier dans l'acide muriatique. Caractères.

Digitized by Google

ARTICLE II. — *Minéraux silicés.*

A. *Silicate simple* ou *cérite.* — La *cérite* est un *silicate* de protoxide de cérium dans lequel la base et l'acide renferment une quantité égale d'oxigène. Elle se trouve en masse ou disséminée à Bastnaës près de Riddarhyttæ, en Westmeland et ailleurs. Elle est amorphe : sa couleur varie du rouge de carmin au brun rougeâtre ; elle a un faible éclat gras. Sa cassure est esquilleuse ; elle est demi dure et aigre. Sa p. s. est de 4,660 à 4,912. Elle est souvent mêlée de carbonate de chaux, de galène, de cuivre pyriteux et de pyrites ferrugineuses. — Au chalumeau elle est infusible sans addition ; avec le borax elle se fond en un verre d'un jaune clair qui devient opaque au flamber ; avec la soude elle donne une masse scoriacée de couleur orange. — Les acides forts l'attaquent complètement à chaud. — Une analyse faite par Hisenger a donné les résultats suivans :

| | |
|---|---|
| Oxide de cérium..... | 0,686 |
| Oxide de fer..... | 0,020 |
| Chaux ..... | 0,013 |
| Silice..... | 0,180 |
| Acide carbonique..... | 0,096 |
| | 0,995 |

B. *Gadolinite, cérine, allanite, orthite.* — Ces quatre espèces sont des silicates multiples à base d'oxide de cérium, d'yttria, de fer, de chaux et d'alumine, qui ont été trouvés composés comme il suit :

Composition.

Digitized by Google

| | Gadolinite. (1) | Cérine. (2) | Allanite. (3) | Orthite. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de cérium..... | 0,169 | 0,282 | 0,339 | 0,195 |
| Yttria..... | 0,459 | ..... | ..... | 0,034 |
| Protoxide de fer..... | 0,113 | 0,207 | 0,254 | 0,124 |
| Oxide de manganèse..... | ..... | ..... | ..... | 0,035 |
| Chaux..... | ..... | 0,091 | 0,092 | 0,078 |
| Alumine..... | ..... | 0,113 | 0,041 | 0,148 |
| Silice..... | 0,242 | 0,302 | 0,354 | 0,320 |
| Eau..... | ..... | ..... | ..... | 0,053 |
| | 0,983 | 0,995 | 1,080 | 0,987 |

(1) *Gadolinite de Brodbo.* On trouve aussi des *gadolinites* à Finbo, à Ytterby, à Bornolhm, etc.; leur composition et leur aspect varient. Elles sont amorphes, compactes, d'un noir de velours ou brunes, opaques, à cassure vitreuse très éclatante, aigres, et assez dures pour rayer le quarz. Leur p. s. est d'environ 4,05. — Au chalumeau, à la température de la fusion du verre, la variété noire se fendille, devient tout-à-coup incandescente, et passe à la couleur gris-clair, la variété brune se boursoufle et prend l'aspect d'un choux-fleur : l'une et l'autre se dissolvent aisément dans le borax en un verre gris qui prend la couleur due au fer; dans le sel de phosphore elles se dissolvent avec une extrême difficulté et laissent un squelette de silice. — Elles sont complètement attaquées par les acides forts. Caractères.

Il y a des gadolinites qui sont du silicate d'yttria presque pur, et mélangé seulement d'une petite quantité de silicates de chaux, de magnésie, de fer, de glucine et de cérium.

(2) *Cérine de Bastnaës.* (M. Berzelius.) Ce minéral ressemble au wolfram ou à l'amphybole. Sa p. s. est de 3,8. — Au chalumeau il se fond aisément en un globule noir et opaque; avec le borax il donne un verre jaunâtre, et avec la soude un globule gris verdâtre. — Il n'est qu'incomplètement attaqué par les acides. — Il est accompagné de cérite et d'asbeste, et il renferme des grains de cuivre

Digitized by Google

pyriteux. — On croit que c'est un mélange de cérite et d'amphybole.

(3) *Allanite de Gieseké* en Groënland. (M. Thomson.) On le trouve disséminé dans un granite. Il est d'un noir brunâtre, mat à l'extérieur, éclatant à l'intérieur, opaque, à cassure conchoïde, à petites cavités. Il raie le verre Sa poussière est d'un gris verdâtre. Sa p. s. est de 3,5 à 4,0. — Il se fond au chalumeau en scorie noire. — Il est attaquable par les acides.

(4) *Orthite de Finbo.* (M. Berzelius.) Ce minéral ressemble beaucoup à la gadolinite. — Il en diffère par sa fusibilité au chalumeau.

On trouve à Korawert une *orthite* qui contient le quart de son poids de charbon. M. Berzelius lui a donné le nom de *pyrorthite*.

### ARTICLE III. — *Minéraux carbonés.*

Le *carbonate de cérium* a été observé à Bastuaës près de Ryddarhyttæ. Il est en petites masses blanches cristallines.

*Produits d'arts.* — Le *cérium* n'a encore été observé dans aucun produit métallurgique.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

*Essai.* — On ne connaît aucun moyen de faire l'essai des minerais de cérium par la *voie sèche*, parce que l'oxide n'est pas complètement réductible par le charbon, et que le métal ne peut former aucun alliage. Toutes les fois que dans une opération de la *voie sèche* il se produit des scories, l'oxide de cérium reste en totalité dans ces scories.

L'oxide de cérium pur chauffé à la plus forte chaleur possible dans un creuset brasqué, se recouvre à la surface d'une pellicule grise métallique sans épaisseur, et ne perd rien de son poids. Lorsqu'on le mélange inti-

Digitized by Google

mement avec du charbon il se réduit en partie, puisqu'il se dissout dans l'acide muriatique en dégageant du gaz hydrogène; mais en prenant le poids de la matière, on reconnaît que la réduction est très loin d'être complète : il est probable qu'elle n'a lieu qu'à la surface des grains.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XV.

## DU MANGANÈSE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. Le manganèse n'a été obtenu pour la première fois à l'état métallique qu'en 1774, par Scheel et Gahn; mais les anciens connaissaient un grand nombre de ses combinaisons; et comme elles ont de l'analogie avec celles que forme la magnésie, ils appelaient l'oxide de manganèse *magnésie noire*.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le manganèse métallique ressemble à de la fonte blanche: il est cassant, à cassure cristalline fasciculée; il se présente même quelquefois en petits prismes déliés. — Nous avons trouvé sa p. s. de 7,05. — Il n'a ni saveur ni odeur. — Il est fusible, et l'on peut l'obtenir en culot; mais il faut pour cela le chauffer à la plus haute température d'un fourneau d'essai. — Il est fixe.

Oxidans. On lui connaît six degrés d'oxidation; c'est de tous les métaux celui qui absorbe le plus avidement l'oxigène; mais il y en a qui le retiennent plus fortement. Pour le conserver il faut le mettre dans de l'huile de naphte comme le potassium. — Lorsqu'on le laisse exposé à l'air à la température ordinaire, il se ternit promptement et ne tarde pas à se convertir en une poudre brune en s'oxidant. — Par le grillage il s'oxide très rapidement, et se change soit en deutoxide, soit en oxide rouge, selon les circonstances. — Il décompose l'eau à la température ordinaire, mais lentement. Lorsqu'on l'humecte avec l'haleine il exhale l'odeur du gaz hydrogène. A la chaleur rouge la décomposition de l'eau par le manganèse est très rapide, et il se forme de l'oxide

Digitized by Google

rouge. — Tous les acides, même les plus faibles, attaquent le manganèse, en déterminant la décomposition de l'eau. Lorsque l'acide est concentré et susceptible de céder de l'oxigène, il est décomposé lui-même et souvent simultanément avec l'eau. — L'acide nitrique le dissout rapidement, souvent avec formation de nitrate d'ammoniaque. — L'acide sulfureux le dissout sans effervescence, et il se forme un hyposulfite.

On croit que toutes les fois que l'on chauffe du manganèse au contact du charbon ou que l'on réduit ses oxides par ce combustible, ce métal en absorbe une certaine quantité. Wollaston a observé dans les cavités d'une fonte refroidie lentement des écailles de carbure de manganèse. — Le manganèse se combine directement avec le soufre, le phosphore et l'arsenic. — Lorsqu'on le chauffe dans le chlore gazeux il l'absorbe avec chaleur et lumière, et il se forme un chlorure qui correspond au peroxide. — Il peut s'allier avec la plupart des métaux à l'aide d'une température élevée. — Son atome pèse 345,887. Mn.

Carbone.

Caractère.

Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

Les oxides de manganèse connus sont au nombre de six : 1°. le *protoxide*, 2°. le *deutoxide*, 3°. le *peroxide*, 4°. l'*oxide rouge*, que l'on considère comme un composé de protoxide et de peroxide; 5°. l'*acide manganique*, et 6°. l'*acide hypermanganique*. Le deutoxide, le peroxide, l'acide manganique et l'acide hypermanganique sont transformés en oxide rouge par la chaleur blanche.

Tous les oxides de manganèse sont ramenés à l'état de protoxide par le gaz hydrogène, par le charbon et par le soufre à une température peu élevée. Ils peuvent être complètement réduits par le charbon; mais cette réduction exige la plus haute température des fournaux d'essai, et elle n'a lieu que très lentement par cémentation. — Le deutoxide, le peroxide, l'oxide rouge et l'acide manganique donnent avec l'acide oxalique de l'oxalate de

Réductifs.

Acide oxalique.

Digitized by Google

protoxide, avec dégagement de gaz acide carbonique : on peut d'après le volume ou le poids de ce gaz doser la proportion d'oxigène abandonné par l'oxide.

Chalumeau. Au chalumeau les oxides de manganèse donnent avec le borax des verres très fusibles, incolores au feu de réduction, et d'une couleur améthiste très belle et très intense au feu d'oxidation; on décolore les verres améthistes soit en les chauffant au dard intérieur, soit en y ajoutant de l'arséniate de soude, et l'on fait reparaître la couleur par le moyen du nitre. Avec le sel de phosphore les mêmes phénomènes ont lieu, mais la couleur améthiste n'est jamais très intense. Avec la soude sur le platine, et en n'employant qu'une petite quantité d'oxide, on a une perle transparente d'un très beau vert : ce caractère peut faire reconnaître la présence d'un millième de manganèse; le verre humecté produit une liqueur verte.

Préparation. 1°. *Protoxide.* — On prépare le protoxide de manganèse, 1°. soit en calcinant le carbonate en vase clos, il est alors d'un vert grisâtre; 2°. soit en chauffant ce carbonate dans un courant de gaz hydrogène, dans ce cas il est d'un vert pistache, et pour peu qu'on le chauffe à l'air il s'enflamme; 3°. soit en chauffant le carbonate ou un oxide quelconque dans un creuset brasqué à la chaleur blanche : de cette manière on l'obtient fortement contracté et d'un beau vert d'herbe; 4°. soit en chauffant du chlorure de manganèse avec du carbonate de soude. 5°. Enfin, on peut encore préparer le protoxide de manganèse en chauffant un oxide quelconque dans une cornue de verre avec de la fleur de soufre bien pure et lavée à l'eau b. pour qu'elle ne contienne pas d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide sulfureux; mais il se forme presque toujours en même temps une petite quantité de sulfate de manganèse.

Caractères. Cet oxide paraît être infusible. — Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe il absorbe promptement de l'oxigène et il noircit. — Il décompose l'eau à l'aide de la chaleur et il se change en oxide rouge. — Il joue le rôle d'une base forte, et il se combine facilement avec les acides, même les plus faibles. —

Digitized by Google

Il précipite les terres, le peroxide de fer, les oxides de cobalt et de nickel, le deutoxide de cuivre et un grand nombre d'autres oxides de leurs dissolutions, lorsqu'il est à l'état d'hydrate.

L'*hydrate de protoxide* est blanc, mais il brunit promptement à l'air; il absorbe en même temps l'acide carbonique et l'oxigène, et au bout d'un certain temps il se change en un mélange de carbonate de protoxide et d'hydrate de deutoxide. — Lorsqu'on le chauffe en vase clos il se change en oxide rouge, avec dégagement de gaz hydrogène; mais la décomposition de l'eau n'a pas lieu à la température ordinaire. — Il se dissout dans un grand excès d'ammoniaque lorsqu'il est à l'état naissant; mais la dissolution exposée à l'air se trouble et laisse déposer tout le manganèse à l'état d'hydrate de deutoxide. — Il est soluble dans le muriate d'ammoniaque; lorsqu'il a bruni à l'air le sel ammoniac ne dissout que la portion qui ne s'est pas suroxidée. Caractères.

Le protoxide de manganèse est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse... | 0,7806 | — | 100 | $\dot{M}n$ |
| Oxigène..... | 0,2194 | — | 28,105 | |

Il est isomorphe dans ses combinaisons avec la chaux, le protoxide de fer, le deutoxide de cuivre, etc.

2°. *Deutoxide.* — Le deutoxide est noir. — Il ne se suroxide pas à l'air, même à l'aide de la chaleur. Au blanc naissant il perd 0,0331 d'oxigène, et se change en oxide rouge. — L'acide nitrique concentré et bouillant le transforme en protoxide qui se dissout et en peroxide qui reste insoluble. L'acide sulfurique de force moyenne le dissout quand il est à l'état d'hydrate; l'acide concentré et chaud le dissout en le transformant en protoxide. — Il donne avec l'acide sulfureux un mélange de sulfate et d'hyposulfate de protoxide. — L'acide muriatique le dissout à froid sans le décomposer, surtout lorsqu'il est à l'état d'hydrate; mais pour peu que la liqueur soit concentrée, ou pour peu que l'on chauffe, il se dégage du chlore; la dissolution, qui était brune, se décolore, et elle ne contient plus que du protoxide. — La plupart des acides végétaux, et les acides minéraux, Caractères.

Digitized by Google

lorsqu'on y ajoute du sucre ou toute autre substance végétale, le réduisent en protoxide qui se dissout avec dégagement d'acide carbonique.

Caractères. L'*Hydrate de deutoxide* artificiel est d'un noir un peu brun; l'hydrate natif est d'un noir un peu métalloïde, mais sa poussière est d'un brun marron. — A la chaleur sombre il abandonne toute son eau sans perdre d'oxigène. — Le chlore liquide le transforme aisément en hydrate de peroxide et en protochlorure.

Composition. Le deutoxide de manganèse est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.... | 0,7034 | — | 100 | $\dddot{Mn}$ |
| Oxigène..... | 0,2966 | — | 42,16 | |

ou de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide .. | 0,9012 | — | Oxide rouge ... | 0,9669 |
| Oxigène. ... | 0,0988 | — | Oxigène..... | 0,0331 |

110,97 de deutoxide renferment 100,00 de protoxide. — L'hydrate contient 1 atome d'eau ou environ 0,10.

Le deutoxide de manganèse est isomorphe dans ses combinaisons avec l'alumine, le peroxide de fer et l'oxide de chrôme.

Préparation. On obtient le deutoxide de manganèse en calcinant au rouge à peine naissant, soit du nitrate, soit de l'hydrate de deutoxide ou de peroxide. Quant à l'hydrate, on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate, on arrête l'opération avant que la décomposition soit complète, et l'on fait digérer le dépôt avec de l'acide acétique ou de l'acide nitrique faible, pour enlever le carbonate non décomposé.

Caractères. 3°. *Peroxide.* — Le *peroxide* natif est d'un gris-noir métalloïde. Sa poussière est d'un noir pur sans mélange de brun. — Sa p. s. est de 4,7583. L'oxide artificiel est pulvérulent et noir. — Il perd déjà de l'oxigène à la chaleur sombre. Au rouge à peine naissant il se change en deutoxide. — L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid. A l'aide de la chaleur et d'une longue ébullition il en dissout une petite quantité qu'il ramène à l'état de protoxide avec dégagement d'oxigène. — L'acide sulfurique concentré agit à peu près de la même manière. L'acide à froid dissout l'hydrate, et

Digitized by Google

donne une liqueur améthiste. — L'acide sulfureux le dissout facilement à froid et donne naissance à du sulfate et à beaucoup d'hyposulfate de manganèse. — L'acide muriatique le dissout avec grand dégagement de chlore : 1 kilogramme de peroxide pur décompose complètement $1^k,63$ d'acide muriatique, et produit $0^k,7968$ ou $231^{lit},28$ de chlore : il faut $3^g,173$ de peroxide pour donner 1 litre de chlore. — On trouve le peroxide dans la nature, combiné avec la baryte ; il peut donc jouer le rôle d'acide.

Caractères.

L'*hydrate de peroxide* est pulvérulent, très léger, d'un brun très foncé, et rempli de petites paillettes brillantes. — Il commence à se décomposer à la moindre impression de la chaleur ; mais l'on ne peut pas lui enlever toute son eau sans qu'il perde en même temps une partie de son oxigène.

Composition.

Le peroxide de manganèse est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse... | 0,6401 | — | 100 | $\dot{\dot{M}}n$ |
| Oxigène..... | 0,3599 | — | 56,21 | |

ou de :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide. | 0,82 | — | Deutoxide. | 0,91 | — | Oxide rouge. | 0,88 |
| Oxigène... | 0,18 | — | Oxigène... | 0,09 | — | Oxigène..... | 0,12 |

121,94 de cet oxide contiennent 100,00 de protoxide.

Préparation.

On l'obtient artificiellement, 1°. en traitant l'oxide rouge par l'acide nitrique concentré et bouillant ; 2°. en calcinant le nitrate de protoxide à la chaleur sombre et seulement suffisante pour décomposer l'acide. — On prépare l'hydrate comme l'hydrate de deutoxide, mais en faisant passer dans l'eau un excès de chlore, et lavant le résidu avec un acide affaibli. Cet hydrate renferme 0,12 d'eau contenant autant d'oxigène que le peroxide en perd en se transformant en oxide rouge. En faisant bouillir cet hydrate avec de l'acide nitrique il s'en forme un autre qui ne contient que 0,045 d'eau. On obtient encore de l'hydrate de peroxide en précipitant un sel de manganèse par un chlorite employé en excès. M. Mitscherlich a trouvé que l'hydrate de peroxide qui se dépose lorsqu'on sature par un alcali des manganates et des hypermanganates, est composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de Manganèse... | 0,8317 | — | 100 | — | $1^{at}$ |
| Eau..... | 0,1683 | — | 20,3 | — | 1 |

Digitized by Google

C'est aussi la composition de celui qu'on trouve dans la nature.

Préparation. 2°. *Oxide rouge.* — L'*oxide rouge* de manganèse résulte de la calcination du deutoxide ou du peroxide à la chaleur blanche. — Sa nuance varie selon l'état de l'oxide qui a servi à le préparer. Lorsque celui-ci est dense comme le peroxide natif, l'oxide rouge a une couleur foncée presque noire : lorsque l'oxide est au contraire très divisé, tel que celui que l'on obtient par le moyen du chlore, l'oxide rouge a une couleur violacée qui diffère peu de celle du peroxide de fer le plus brillant. Il est inaltérable à l'air. — L'acide nitrique concentré et bouillant l'attaque promptement et le brunit : si l'on fait bouillir pendant quelques temps, le résidu devient d'un noir parfait ; c'est du peroxide pur.

Caractères.

Composition. L'oxide rouge de manganèse est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse... | 0,7275 | — | 100 | $Mn^{\frac{4}{3}}$ |
| Oxide..... | 0,2725 | — | 37,47 | |

On peut le considérer comme formé de : protoxide et de deutoxide $\dot{M} + \dddot{M}$,

ou de protoxide et de peroxide $2\dot{M} + \ddot{M}$.

100 d'oxide rouge équivalent à 93,19 de protoxide, 103,40 de deutoxide et 113,63 de peroxide. Il perd 0,0681 d'oxigène, ou un quinzième de son poids en se changeant en protoxide.

Préparation. 5°. *Acide manganique.* — Cet acide ne paraît pas pouvoir être isolé de ses combinaisons, parce qu'alors il se décompose en peroxide et acide hypermanganique. — Il est isomorphe avec les acides sulfurique, sélénique et chlorique, dans les composés salins qu'il produit. Il se forme, quand on chauffe, un oxide de manganèse avec de la potasse. — D'après M. Mitscherlich il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.... | 0,5426 | — | 100 | $\dddot{Mn}$ |
| Oxigène..... | 0,4574 | — | 84,31 | |

Caractères. 6°. L'*acide hypermanganique* est un gaz d'un très beau rouge qui se décompose spontanément en oxigène et en peroxide. — Il est très soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge. Sa solution se décompose spontanément, avec lenteur à la

Digitized by Google

température ordinaire, et rapidement à la chaleur de 30 à 40°; il y a dégagement de gaz oxigène et précipitation d'hydrate de peroxide. — Cet acide a une odeur particulière. — Il est isomorphe dans ses combinaisons avec l'acide hyperchlorique. — Il cède son oxigène à d'autres corps plus facilement que l'eau oxigénée. — Il a une très grande affinité pour la potasse. — Il est composé, selon M. Mitscherlich, de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.... | 0,5084 | — | 100 | $\dddot{\dddot{Mn}}$ |
| Oxigène..... | 0,4916 | — | 96,70 | |

On l'obtient à l'état gazeux, selon M. Unverdorben, en traitant du caméléon rouge par de l'acide sulfurique anhydre; et à l'état de dissolution dans l'eau, selon M. Mitscherlich, en décomposant de l'hypermanganate de baryte par de l'acide sulfurique sans excès. Préparation.

Pour une même quantité de manganèse, les différens oxides de ce métal renferment des quantités d'oxigène qui sont entre elles : : 6 : 8 : 9 : 12 : 18 : 21.

## § 2. — Sels.

1°. *Sels de protoxide.* — Les *sels de protoxide de manganèse* sont incolores quand ils sont parfaitement purs; mais ils ont souvent une légère teinte rosée qu'ils doivent à la présence d'une trace de sels de peroxide. — Les alcalis fixes et les terres alcalines forment dans leurs dissolutions des précipités d'hydrate blanc gélatineux insolubles dans un excès des précipitans. — L'ammoniaque y forme des précipités semblables, solubles dans un grand excès d'alcali. — Les carbonates alcalins en précipitent du carbonate de manganèse grenu, blanc ou légèrement jaunâtre : il est nécessaire de faire bouillir pour que la précipitation soit complète. — L'hydrogène sulfuré ne les trouble pas. — Les hydro-sulfates alcalins en précipitent tout le manganèse à l'état de sulfure hydraté ou d'hydro-sulfate blanc tirant un peu sur le jaune-isabelle, et noircissant promptement à l'air en s'oxidant. — Le chlorite de chaux les précipite en brun. — Les oxalates alcalins y forment des pré-



Digitized by Google

cipités blancs, grenus, solubles dans les acides. — Les succinates, non plus que les benzoates, ne les troublent pas. — Le prussiate de potasse jaune les précipite en blanc soluble dans les acides; le prussiate rouge, en gris brunâtre. Ces précipités sont solubles dans les acides. — Lorsqu'on ajoute à une dissolution de manganèse une suffisante quantité d'acide tartrique, elle n'est précipitée ni par les alcalis ni par leurs carbonates; mais elle l'est complètement par les hydro-sulfates. — Les sels de manganèse ont grande tendance à former des sels doubles avec les sels ammoniacaux. Quand on y mêle une certaine quantité d'un sel ammoniacal quelconque, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et les oxalates ne les précipitent pas, mais le carbonate de potasse les précipite toujours, du moins partiellement, et les hydro-sulfates complètement.

Le manganèse n'est précipité à froid de ses dissolutions ni par la magnésie blanche ni par le carbonate de chaux; à la chaleur de l'ébullition il est précipité en partie par la magnésie blanche.

2°. *Sels de deutoxide.* — Les *sels de deutoxide* et *de peroxide de manganèse* sont d'un rouge-brun très intense. Ils se décomposent spontanément en sels de protoxide en abandonnant de l'oxigène. — Tous les corps susceptibles d'absorber de l'oxigène produisent le même effet. Ce sont des composés très oxidans. — On ne peut pas les obtenir à l'état solide. — M. Pearsal pense que le manganèse se trouve dans toutes les dissolutions rouges à l'état d'acide hypermanganique, et non pas à l'état de sel, et que lorsqu'un acide agit sur un suroxide de manganèse en le dissolvant, il se forme un sel de protoxide et de l'acide hypermanganique. — Toutes les dissolutions rouges de manganèse décolorent instantanément l'indigo en perdant elles-mêmes leur couleur.

Préparation. 3°., 4°. *Manganates et hypermanganates* ou *caméléons.* — Lorsque l'on chauffe au contact de l'air un oxide quelconque de manganèse avec un alcali fixe ou un carbonate alcalin, il se forme une combinaison soluble dans l'eau, et qui prend, selon les circonstances, toutes les nuances du

Digitized by Google

bleu, du vert et du rouge-pourpre; on l'a nommée *caméléon minéral* à cause de la facilité avec laquelle elle change de couleur. MM. Chevillot et Edwards ont fait voir qu'elle devait être considérée comme un véritable sel dans lequel le manganèse, oxidé à un plus haut degré que dans le peroxide, joue le rôle d'acide; et M. Mitscherlich a prouvé que les caméléons verts et les caméléons rouges renferment chacun un acide particulier.

Lorsque l'alcali est en excès la dissolution du caméléon est verte; quand au contraire l'alcali est saturé de manganèse la dissolution est pourpre. — Les dissolutions vertes passent au pourpre dans toutes les circonstances où l'action de l'alcali se trouve affaiblie; par exemple, par l'addition de l'eau c. ou d'une plus grande quantité d'eau f.; par l'addition d'un acide, même de l'acide carbonique, et enfin par une longue exposition à l'air, parce que l'alcali en absorbe l'acide carbonique. — Les dissolutions rouges repassent au vert par l'addition des bases fortes, telles que la potasse, la soude, la baryte et la strontiane, surtout à l'aide de l'ébullition; mais la chaux ne produit aucun effet. — Toutes les substances qui peuvent décomposer l'acide manganique déterminent le même changement de couleur; par exemple, l'alcool, la gomme, le sucre, le mercure, le papier et jusqu'aux particules combustibles qui flottent dans l'air. De là vient que les dissolutions de caméléon abandonnées à elles-mêmes dans des vases ouverts se décomposent spontanément, et finissent par se décolorer entièrement; que lorsque l'on filtre un caméléon rouge, il devient vert, et dans tous les cas de changement de couleur ou de décoloration il se précipite du deutoxide de manganèse. — Les caméléons à l'état solide sont décomposés à l'aide de la chaleur, par un grand nombre de corps : il y a détonation avec le phosphore et avec le soufre, ignition avec le charbon et avec l'antimoine, et flamme avec l'hydrogène et avec l'arsenic. — Il ne se forme pas de caméléon lorsque l'on chauffe une oxide de manganèse avec du flux noir : cet oxide, quel qu'il soit, est ramené en totalité à l'état de protoxide.

Caractères.

Réductifs.

Voici les faits observés par M. Mitscherlich. Si l'on

Préparation.



Digitized by Google

chauffe au rouge parties égales de potasse et de peroxide de manganèse, et que l'on traite la masse refroidie par l'eau, on obtient une dissolution verte qui contient du manganate de potasse, du carbonate de potasse et de la potasse caustique, et il reste un mélange d'hydrate de deutoxide et de peroxide de manganèse. La combinaison verte peut se former dans le vide, mais au contact de l'air elle a lieu avec absorption d'oxigène. En évaporant la dissolution dans le vide le manganate cristallise facilement, et l'on peut dessécher les cristaux sans les décomposer, en les plaçant sur une brique poreuse. — Les acides décomposent le manganate de potasse avec dégagement d'oxigène et précipitation d'hydrate de peroxide : en recueillant les deux produits on a pu déterminer sa composition ; il contient :

Composition.

| | |
|---|---|
| Potasse..... | 0,4737 |
| Acide manganique... | 0,5263 |

La proportion d'oxigène de la base est à la proportion d'oxigène de l'acide : : 1 : 3.

Ce sel est isomorphe avec le sulfate, le séléniate et le chrômate de potasse.

Préparation.

L'eau n'altère pas le manganate de potasse qui contient un excès d'alcali ; mais elle décompose le sel en cristaux. Il se dissout de l'*hypermanganate*, et il reste une combinaison de peroxide de manganèse et de potasse dont on peut extraire la totalité de l'alcali par le lavage. Si l'on évapore la liqueur à chaud jusqu'à formation de croûte saline, elle fournit par le refroidissement des cristaux d'un rouge très intense, soluble dans 15 à 16 p. d'eau, et composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Potasse..... | 0,2947 |
| Acide hypermanganique. | 0,7053 |

La proportion d'oxigène de la base est à la proportion d'oxigène de l'acide : : 1 : 7.

Transformations.

Les dissolutions vertes de manganèse sont changées en hypermanganates par l'absorption de l'acide carbonique de l'air. Au contraire les dissolutions d'hypermanganates étendues se changent peu à peu en manganates verts lorsque l'on y ajoute de la potasse caustique.

Digitized by Google

Les hypermanganates sont isomorphes avec les hyperchlorates.

Les hypermanganates sont tous beaucoup plus solubles que le sel de potasse, excepté celui d'argent, qui exige 109 p. d'eau, et qui cristallise facilement; aussi se sert-on de ce dernier sel pour préparer tous les autres hypermanganates, en le décomposant par les chlorures.

On peut faire cristalliser le caméléon rouge; pour cela il faut chauffer un mélange à parties égales de peroxide de manganèse et de potasse caustique, dissoudre dans l'eau, évaporer rapidement jusqu'à ce qu'il se forme quelques aiguilles, et laisser refroidir. Les cristaux qui se forment sont d'un rouge extrêmement intense, neutres, et décomposables par la chaleur en caméléon vert, deutoxide de manganèse et gaz oxigène. — Ils se dissolvent à froid dans les acides suffisamment étendus; les dissolutions sont rouges, et doivent être considérées comme des mélanges de sels alcalins et d'acide hypermanganique libre : au bout d'un certain temps il s'en précipite du deutoxide de manganèse, et il s'en dégage du gaz oxigène. Avec les acides qui peuvent être amenés à la densité de 115, tels que les acides phosphorique et sulfurique, le caméléon rouge donne des dissolutions d'un vert-olive qui passent à l'écarlate par les nuances du jaune, de l'orange et du rouge éclatant. Avec l'acide muriatique il se dégage du chlore, et il se forme du protochlorure de manganèse.

La soude donne des caméléons de même couleur que ceux de potasse; mais ils ne cristallisent pas.

L'*hypermanganate d'ammoniaque* ne se décompose pas par l'évaporation; mais si l'on y ajoute de l'ammoniaque en excès il se décompose sur-le-champ avec dégagement d'azote, et il se forme en même temps une combinaison d'azote et d'oxigène.

Le nitrate de baryte fondu avec du peroxide de manganèse donne du *manganate de baryte*. Si l'on ajoute une solution du baryte caustique à une solution d'hypermanganate de baryte, et qu'on laisse le liquide exposé pendant quelque temps dans un verre à moitié plein, il se

Digitized by Google

forme à la surface des cristaux verts qui sont du manganate de baryte insoluble dans l'eau.

La baryte et la strontiane chauffées avec de l'oxide de manganèse, produisent des caméléons d'un vert de pré, mais qui sont insolubles dans l'eau.

On ne peut obtenir de caméléons ni avec la chaux, ni avec les terres, ni avec aucun oxide métallique.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

Caractères. Le *sulfure de manganèse* préparé par *voie sèche* est d'un gris foncé métalloïde, cassant, à grains fins et cristallins. — Il a à peu près la même fusibilité que la fonte de fer. — Il ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire; mais il se grille très facilement. — Il ne décompose pas l'eau, du moins à la température ordinaire. — Tous les acides l'attaquent : lorsqu'ils sont faibles ou non oxidans, il ne se dégage que du gaz hydrogène sulfuré; avec l'acide nitrique ou l'eau régale, même concentrés, il se dégage beaucoup de gaz nitreux; mais l'action est si violente, qu'il y a toujours en même temps de l'eau décomposée, et dégagement d'hydrogène sulfuré qui, rencontrant le gaz nitreux, donne lieu à un dépôt de soufre sur les parois du vase.

Sulfures. Le sulfure de manganèse se combine très bien avec les autres sulfures par la *voie sèche*. On obtient ces composés soit en mêlant les sulfures, soit en réduisant un mélange de sulfates par le charbon.

Le sulfure de manganèse et de sodium, composé de :

| | |
|---|---|
| Sulfure de manganèse..... | 0,74 |
| Sulfure de sodium ..... | 0,26 |

se fond à 60° p. Il est compacte, d'un rouge de tartre, sans éclat métallique, opaque, à cassure grenue.

Composition. Le sulfure de manganèse est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.... | 0,6388 | — | 100 | $\dot{M}n$ |
| Soufre ..... | 0,3612 | — | 56,32 | |

Préparation. On s'en sert souvent pour préparer l'hydrogène sulfuré. Dans ce cas on le prépare en chauffant à la chaleur

Digitized by Google

blanche un mélange de sulfate cristallin et de un sixième de son poids de charbon; il est alors noir et pulvérulent. — Il se forme encore, lorsque l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré sur du protoxide ou sur du sulfate chauffé au rouge.

On ignore si le précipité formé par les hydro-sulfates dans les dissolutions de manganèse est un sulfure hydraté ou un hydro-sulfate. Ce précipité est blanc, légèrement jaunâtre, un peu soluble dans l'eau pure ou chargée d'hydrogène sulfuré, mais insoluble dans l'eau qui contient une petite quantité d'un hydro-sulfate. — Il s'altère promptement à l'air en attirant l'oxigène.

*Oxi-sulfure.* — Selon M. Arfwedson, on obtient un *oxi-sulfure* quand on chauffe à la chaleur rouge du sulfate de manganèse dans un courant de gaz hydrogène; il se dégage de l'eau et de l'hydrogène sulfuré. Cet oxi-sulfure est d'un vert un peu plus clair que le protoxide, et inaltérable à l'air. Il est composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Manganèse. | 0,7026 | — Sulfure de manganèse.. | 0,55 | — | 1[at] |
| Soufre.... | 0,1986 | — Protoxide de mangan... | 0,45 | — | 1 |
| Oxigène... | 0,0988 | | | | |

*Sulfate.* — Le *sulfate neutre de manganèse* a une saveur douceâtre. Il cristallise facilement, et il est inaltérable à l'air. — Il est soluble dans 2 $\frac{1}{2}$ p. d'eau f., et moins soluble à la température de l'ébullition. — En vase clos on peut le chauffer au rouge sans l'altérer; mais s'il y a contact de l'air, il brunit en absorbant de l'oxigène. Par une forte calcination il se décompose avec dégagement d'acide sulfureux. — Il peut prendre 2, 3, 4, 5, 6 et 9 atomes d'eau de cristallisation. Le sel ordinaire en contient 4 atomes. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | |
|---|---|
| Protoxide de magnésie.... | 0,4763 |
| Acide sulfurique..... | 0,5237 |

et il contient 0,37 d'eau de cristallisation.

En chauffant très légèrement de l'hydrate de peroxide de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré très divisé, et étendu ensuite d'eau peu à peu, on obtient un sulfate d'un beau rouge, incristallisable, mais qui peut

Digitized by Google

produire, avec le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque, des cristaux en octaèdres réguliers comme l'alun, et qui sont d'un beau violet.

Préparation. *Hyposulfate.* — L'*hyposulfate* cristallise, mais il est déliquescent. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxide de manganèse réduit en poudre impalpable. On le sépare du sulfate qui se forme en même temps, par *voie de cristallisation.*

*Hyposulfite.* — L'*hyposulfite* est pulvérulent et insoluble.

*Sélénite.* — Le *sélénite neutre de manganèse* est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sélénieux; très fusible, indécomposable par la chaleur, mais aisément décomposé par le grillage, avec dégagement d'acide sélénieux.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

Caractères. *Phosphure.* — Le *phosphure de manganèse* est gris, doué de l'éclat métallique, et très fragile. Il exhale l'odeur phosphoreuse lorsqu'on l'humecte avec l'haleine. — Il est beaucoup plus fusible que le métal. — Il se grille aisé-
Préparation. ment. — Il s'en produit une petite quantité lorsque l'on fond le phosphate dans un creuset brasqué, à une très haute température; mais il ne se forme pas, comme la plupart des autres phosphures, quand on fond de l'oxide de manganèse avec un mélange de phosphate de chaux, de borax, de silice et de charbon.

Caractères. *Phosphates.* — Le *posphate de protoxide* obtenu par double décomposition est parfaitement blanc, gélatineux et très volumineux : par la dessiccation il reste blanc et devient pulvérulent. — Lorsqu'on le calcine il perd environ 0,19 d'eau, et il passe au brun-noir. Il est fusible. — Les acides forts le dissolvent, même lorsqu'il a été calciné; l'acide acétique le dissout aisément, mais seulement lorsqu'il est récent et encore humide. Il est précipité sans altération de ses dissolutions par les alcalis, leurs carbonates et les hydro-sulfates employés en

Digitized by Google

quantité suffisante seulement pour saturer l'acide ; un excès des mêmes réactifs le décompose. — L'ammoniaque le dissout complètement. La liqueur est incolore ; lorsqu'on la laisse exposée au contact de l'air il s'en précipite de l'oxide brun. — Chauffé dans un creuset brasqué, à 150°, il donne quelques globules de phosphure et un sous-phosphate parfaitement fondu, d'un vert-olive, opaque, à cassure lamellaire et grenue.

Le phosphate obtenu par *voie humide* doit être composé de : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de manganèse.. | 0,505 | $Mn^2 P^5$ |
| Acide phosphorique..... | 0,495 | |

et le sous-phosphate fondu de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de manganèse.. | 0,605 | $Mn^3 P^3$ |
| Acide phosphorique..... | 0,395 | |

*Arséniure.* — L'*arséniure de manganèse* est analogue au phosphure : on ne peut l'obtenir qu'en combinant directement le manganèse avec l'arsenic. Caractères.

*Arséniate.* — L'*arséniate de protoxide de manganèse* a les plus grands rapports avec les phosphates. Il ne se fond pas à 50° p. — Il est soluble dans les acides forts et dans un excès d'acide arsénique. — Chauffé dans un creuset brasqué, il se décompose totalement : tout l'arsenic se dégage, et il reste de l'oxide de manganèse ou du manganèse métallique.

*Arsénite.* — Lorsqu'on chauffe dans un creuset de terre jusqu'à la chaleur blanche, 1 atome de protoxide de manganèse (18,23) avec 1 atome d'acide arsénieux (24,81), il se forme une combinaison qui devient liquide comme de l'eau ; refroidie, elle est vitreuse, transparente et d'un très beau rouge. — Elle attaque fortement les creusets. — Chauffée à la même température dans un creuset brasqué, elle laisse dégager une grande fumée arsenicale ; et elle se change en une scorie translucide, d'un vert-olive. A une température plus élevée elle abandonne la totalité de l'acide arsénieux, et laisse pour résidu un sous-silicate de manganèse ; mais il ne se forme jamais la plus petite trace d'arséniure. Préparation.

Digitized by Google

Caractères. *Nitrate.* — Le *nitrate* a une saveur acerbe et amère. Il cristallise en aiguilles déliquescentes. — Il est soluble dans l'alcool. — Lorsqu'on le dessèche il brunit promptement, et il s'en dégage du gaz nitreux. A la chaleur sombre il donne du peroxide; au rouge naissant il donne du deutoxide, et à la chaleur blanche il se transforne en oxide rouge. — Il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Protoxide de manganèse... | 0,4023 |
| Acide nitrique ..... .... | 0,5977 |

ARTICLE V. — *Composés chlorés, iodés et fluorés.*

Caractères. *Chlorures.* — 1°. Le *proto-chlorure* de manganèse est d'un blanc rosé. Il cristallise en lames quadrangulaires ou hexagonales transparentes. Sa saveur est salée et brûlante. — Il est très déliquescent et soluble dans son poids d'alcool. — Il est très fusible et peu volatil. — Il n'attire pas l'oxigène de l'air à la température ordinaire; mais il est décomposé par le grillage avec dégagement de chlore, et changé en oxide brun. — Il n'est pas réduit par le gaz hydrogène. — A l'aide de la chaleur il peut absorber le chlore gazeux, et se changer en chlorure correspondant au peroxide, et alors le manganèse en est complètement précipité par l'ammoniaque. — Il est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.. | 0,4456 | — | 100 | Mn Ch² |
| Chlore..... | 0,5544 | — | 124,4 | |

Quand on fait bouillir du chlorure anhydre de manganèse dans de l'alcool absolu, on obtient une dissolution verte qui par l'évaporation donne des cristaux prismatiques incolores qui renferment 0,4333 ou 1 atome d'alcool de cristallisation.

Préparation. 2°. *Hyperchlorure.* — Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré et fumant, sur un mélange de caméléon rouge et de sel marin, il se dégage immédiatement à froid des vapeurs d'une teinte cuivreuse ou verdâtre qui se condensent à 15° ou 20° en un liquide d'un brun verdâtre. L'eau décompose ce liquide en un mélange d'acide muriatique et d'acide manganique; c'est donc un

Digitized by Google

chlorure correspondant à ce dernier acide, et qui doit être composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Manganèse.... | 0,6985 | — | 100 | Mn $Cl^7$ |
| Chlore..... | 0,3015 | — | 217,7 | |

*Iodures.* — 1°. Le *protoiodure* est très fusible, déliquescent. — Il cristallise en aiguilles blanches par évaporation. — Par le grillage et par l'action des acides nitrique et sulfurique concentrés, il se décompose avec dégagement d'iode.

2°. Le *periodure* se produit lorsqu'on agite à froid du peroxide de manganèse avec de l'acide hydriodique ; la dissolution est d'un rouge jaunâtre foncé. — Il se décompose promptement par la chaleur avec dégagement d'iode, et se transforme en protoiodure. Il ne peut pas exister à l'état solide. — Ces iodures sont composés de :

| | (1) | | (2) |
|---|---|---|---|
| Manganèse..... | 0,188 | — | 0,104 |
| Iode..... | 0,812 | — | 0,896 |

*Fluorures.* — 1°. Le *protofluorure* est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide fluorique.

2°. Le *deuto fluorure* est d'un rouge brun, soluble, et cristallisable en prismes.

3°. Selon M. Wohler, en versant de l'acide sulfurique fumant sur un mélange à parties égales de caméléon rouge cristallisé, et de spath-fluor en poudre, dans une cornue de platine, il se dégage aussitôt un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore, qui est un *fluorure* correspondant à l'acide hypermanganique. — Ce gaz est décomposé par le contact du verre en acide fluo-silicique et acide manganésique. Il se dissout dans l'eau, qu'il colore en rouge-pourpre foncé ; la dissolution peut se conserver sans se décolorer. — Elle dissout le cuivre, le mercure et l'argent sans dégagement de gaz, et en perdant sa couleur ; mais elle n'attaque ni l'or ni le platine : quand on l'évapore doucement dans le platine elle laisse dégager du gaz fluorique, et il reste une substance brune, brillante, soluble, dans laquelle le manganèse est en excès. Préparation.

*Fluo-silicate.* — Le *fluo-silicate* de manganèse est très soluble, et cristallise en prismes hexaèdres.

Digitized by Google

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

Caractères. *Carbonate.* — Le *carbonate* artificiel est pulvérulent, très léger, et d'un beau blanc lorsqu'on le sèche hors du contact de l'air; mais le plus souvent il a une légère teinte blonde. — Il se décompose complètement à la chaleur rouge, avec dégagement d'acide carbonique sans mélange d'oxide de carbone. — Il est absolument insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans le muriate d'ammoniaque. — Il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Protoxide de manganèse.... | 0,560 |
| Acide carbonique..... | 0,344 |
| Eau..... | 0,096 |

C'est le carbonate neutre anhydre avec eau de cristallisation. Le carbonate anhydre existe dans la nature, et contient :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de manganèse... | 0,6234 | $\dot{M}n\,\ddot{C}$ |
| Acide carbonique..... | 0,3766 | |

Préparation. C'est avec le carbonate que l'on prépare la plupart des combinaisons du manganèse. Il est facile de se procurer ce carbonate à l'état de pureté. Pour cela on se sert des résidus de muriates qui proviennent de la préparation du chlore, ou du protoxide qui résulte de la réaction du peroxide et du soufre dans la préparation de l'acide sulfureux. Dans tous les cas on commence par former une dissolution muriatique neutre. Ensuite, si celle-ci contient de la baryte, on précipite cette terre par le moyen de l'acide sulfurique; puis on y verse peu à peu une dissolution de carbonate ou d'hydro-sulfate alcalin, en quantité suffisante seulement pour précipiter le fer, le cuivre et le cobalt qui peuvent s'y trouver, et même une petite quantité de manganèse; après quoi l'on filtre, et l'on achève de précipiter ce dernier métal par une nouvelle addition de carbonate alcalin.

Caractères. *Oxalate.* — L'*oxalate* est pulvérulent, blanc, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide oxalique, mais soluble dans les acides forts. — Il se dissout aussi en petite quantité dans les dissolutions d'oxalate de peroxide de fer et d'oxalate d'alumine.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe avec précaution du deutoxide ou du peroxide de manganèse avec une dissolution d'acide oxalique, on obtient une liqueur d'un beau violet; si l'on abandonne cette liqueur à elle-même pendant quelque temps, ou si on la fait bouillir, elle se décolore, et elle laisse déposer de l'oxalate de protoxide : cet oxalate provient de l'*oxalate de peroxide* que contient la liqueur et qui se décompose spontanément, et de l'oxalate de protoxide qui était dissous à la faveur du premier.

*Acétate.* — L'*acétate* a une saveur astringente. Il cristallise en tables rhomboïdales inaltérables à l'air. — Il est soluble dans 3 $\frac{1}{2}$ p. d'eau f. — On peut évaporer sa dissolution tout-à-fait à siccité sans la décomposer, pourvu que la chaleur ne soit pas trop forte. — Il est soluble dans l'alcool.

*Succinate.* — Le *succinate* cristallise en prismes à 4 pans ou en octaèdres, qui deviennent opaques et blancs lorsqu'on les chauffe légèrement. — Il est soluble dans 10 p. d'eau f. et insoluble dans l'alcool.

*Benzoate.* — Le *benzoate* est soluble dans 20 p. d'eau f., et soluble dans l'alcool.

### ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

*Alliages.* — Le *manganèse* peut former des alliages fusibles avec le fer, le cuivre, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, l'argent, etc. (*V.* ce qui concerne ces divers métaux.)

*Chrômate.* — L'*acide chrômique* donne avec le carbonate de manganèse une liqueur d'un brun châtain incristallisable, et qui par évaporation dépose une poudre noire qui contient de l'oxide de manganèse et de l'oxide vert de chrôme. Les chrômates neutres ne précipitent pas les sels de manganèse; mais si l'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, il se fait un précipité chocolat.

*Tungstate.* — Le *tungstate* est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau. Par la calcination il jaunit d'abord, puis devient brun, mais sans se fondre.

*Molybdate.* — Le *molybdate* est d'un blanc bleuâtre, soluble dans 40 à 50 p. d'eau.

Digitized by Google

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

*Minéraux.* — La famille *manganèse* renferme un assez grand nombre d'espèces, qui peuvent être classées comme il suit :

| | |
|---|---|
| Minéraux oxigénés : . . . | 1°. Le *deutoxide anhydre* (*braunite*),<br>2°. Le *deutoxide hydraté* (*manganite*),<br>3°. La *brucite* (v. *Zinc*),<br>4°. L'*oxide rouge anhyd.* (*hausmanite*),<br>5°. Le *peroxide anhydre* (*pyromalite*),<br>6°. Le *peroxide hydraté*,<br>7°. Le *peroxide barytique* (*psilomélane*),<br>8°. Le *peroxide aluminique*,<br>9°. La *franklinite* (voy. *Fer*); |
| Minéraux sulfurés, phosphorés et arséniés : | 1°. *Sulfure*,<br>2°. *Phosphate ferrifère* (v. *Fer*),<br>3°. *Arséniure*; |
| Minéraux carbonés.. . . | Les *carbonates*; |
| Minéraux silicés . . . . | Les *silicates simples et multiples*; |
| Minéraux à acides métalliques : | 1°. Le *tungstate ferrifère* (*wolfram*),<br>2°. Les *tantalates* et *tantalites ferrifères*,<br>3°. Les *titanates ferrifères*. (Voy. *Fer*.) |

Gisement. Le manganèse appartient à tous les terrains, depuis les plus anciens jusqu'aux plus modernes; il en existe même dans les terrains volcaniques. Enfin les végétaux en renferment une quantité notable, puisque l'on en trouve dans

Digitized by Google

presque toutes les cendres, et quelquefois même en proportions considérables.

ARTICLE PREMIER. — *Minéraux oxigénés.*

A. *Deutoxide anhydre* ou *braunite.* — Cette espèce porte aussi le nom d'*oxide brachitïpe.* Elle est d'un noir-brun foncé, plus dure que le feld-spath. Son éclat est imparfaitement métallique. On la trouve cristallisée ou en masse. Sa forme fondamentale est une pyramide à quatre faces isoscèles dont les angles sont de 109°,53′ et 108°,39. Ses formes ordinaires sont la pyramide à quatre faces, et la même pyramide surmontée d'un pointement à quatre faces, plus obtus. Son clivage est très distinct. — Sa p. s. est de 4,818. — On la rencontre près d'Ilmenan, à Elsgerburg, en Thuringe, dans le Mansfeld, et à Saint-Marcel en Piémont. Caractères.

B. *Deutoxide hydraté, manganite.* — On désigne encore cette espèce sous le nom *d'oxide prismatique uniclivable.* — Elle est d'un noir de fer imparfaitement métallique. Sa poussière est brune et sans éclat. — Elle est plus dure que la chaux fluatée. — Sa forme fondamentale est une pyramide scalène à quatre faces, dont les angles sont de 130°49′, 120°54′, et 80°,22′. Ses formes ordinaires sont des prismes à quatre et à huit pans, dont les angles sont de 99°41′ et 76°36′, et surmontés de pointemens. Ses cristaux sont souvent hémitropes. — Sa p. s. est de 4,312. — Cette espèce est commune; mais elle est presque toujours mélangée de manganèse barytique et de peroxide; elle se trouve souvent aussi intimement mêlée à de l'hydrate de fer. Caractères.

C. *Oxide rouge anhydre, hausmanite.* — Ce minéral porte aussi le nom d'*oxide pyramidal.* — Il est d'un noir brunâtre, et doué d'un éclat imparfaitement métallique. Sa poussière est d'un brun de châtaigne. Sa dureté est un peu supérieure à celle de l'*apatite.* — Sa forme fondamentale est une pyramide à quatre faces isoscèles, dont les angles sont de 105°75′ et 117°54′ : il offre trois clivages dont l'un est beaucoup plus parfait que les deux autres. — Sa p. s. est de 4,722. — Il est rare : on le trouve à Ilmenau, en Caractères.

Digitized by Google

Thuringe, et dans la formation de porphyre d'Ilefeld au Hartz.

D. *Peroxide anhydre, pyroluzite.* — On l'appelle encore *oxide prismatoïdal.* — Sa couleur est le noir de fer. Son éclat est métallique. Sa poussière est noire sans nuance de brun. Elle est peu dure. — Sa forme fondamentale appartient au système prismatique; elle présente plusieurs clivages. On la trouve cristallisée en prismes à huit pans terminés par un biseau, en masses botrioïdes rayonnées et en masses mamelonnées. — Sa p. s. est de 4,82 à 4,94. — c'est le plus commun de tous les minerais de manganèse, et c'est aussi le plus recherché, parce que c'est celui qui donne avec l'acide muriatique la plus grande proportion de chlore.

Composition. Les quatre espèces que nous venons de décrire ont été trouvées composées comme il suit :

| | Deutoxide. | Deutoxide hydraté. | | Oxide rouge. |
|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) |
| Oxide rouge de manganèse... | 0,935 | 0,869 | 0,762 | 0,981 |
| Oxigène..... | 0,033 | 0,031 | 0,055 | 0,002 |
| Eau..... | 0,009 | 0,100 | 0,078 | 0,004 |
| Baryte..... | 0,023 | ..... | ..... | 0,001 |
| Oxide rouge de fer..... | ..... | ..... | 0,055 | ..... |
| Silice..... | ..... | ..... | ..... | 0,002 |
| Argile..... | ..... | ..... | 0,050 | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,990 |

| | Peroxide. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | (5) | (6) | (7) | (8) |
| Oxide rouge de manganèse... | 0,861 | 0,823 | 0,750 | 0,640 |
| Oxigène..... | 0,118 | 0,115 | 0,090 | 0,087 |
| Eau..... | 0,011 | 0,012 | 0,010 | 0,011 |
| Baryte..... | 0,005 | ..... | ..... | ..... |
| Oxide rouge de fer..... | ..... | 0,010 | 0,020 | 0,010 |
| Silice..... | 0,005 | ..... | ..... | ..... |
| Argile..... | ..... | 0,040 | 0,040 | 0,012 |
| Carbonate de chaux..... | ..... | ..... | 0,090 | 0,240 |
| Oxide de cuivre..... | ..... | trace. | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

Digitized by Google

(1) *Deutoxide anhydre d'Allemagne.* (MM. Turner et Haidinger.)

(2) *Deutoxide hydraté cristallisé d'Undenas* en Westrogothie. (M. Arfwedson.)

(3) *Deutoxide hydraté de Laveline* (département des Vosges); amorphe, cellulaire, d'un noir foncé métalloïde, à cassure ordinairement grenue, et quelquefois lamelleuse : les cavités dont il est criblé sont remplies d'argile et d'oxide de fer : il doit être mélangé de peroxide. On le trouve en filons dans des roches anciennes.

(4) *Oxide rouge d'Ilefeld.* (MM. Turner et Haidinger.)

(5) *Peroxide cristallisé.* (MM. Turner et Haidinger.)

(6) *Peroxide de Cretnick* près de Saarbruck; confusément cristallisé.

(7) *Peroxide de l'île Timor,* rapporté par le capitaine Baudin; amorphe, compacte, d'un gris-noir pur, métalloïde; intimement mêlé de carbonate de chaux, dont on aperçoit çà et là quelques lamelles : on y voit aussi quelques taches ou petits amas de peroxide de fer.

(8) *Peroxide de Calvéron* (département de l'Aude); amorphe, à cassure grenue, d'un gris-noir légèrement métalloïde. — Sa p. s. est de 4,0. Il est intimement mêlé de carbonate de chaux. Il se trouve en filons avec du fer spathique.

E. *Peroxide hydraté.* — Cette espèce ressemble beaucoup par son aspect au deutoxide hydraté compacte. On ne l'a jusqu'ici trouvée qu'amorphe. Elle est d'un noir mat ou faiblement métalloïde. Sa poussière est d'un brun-chocolat. — L'acide oxalique l'attaque très facilement; l'acide sulfureux la dissout presque instantanément; elle se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré, et colore la liqueur en un beau rouge-violet. — Elle commence déjà à perdre de l'eau à une température voisine de 100°. Elle éprouve une perte très considérable en eau et en oxigène par la calcination, et diffère par cette propriété des autres espèces de manganèse oxidé. — Elle donne très promptement du chlore avec l'acide muriatique. — Trois variétés soumises à l'analyse ont été trouvées composées comme il suit : Caractères. Composition.



Digitized by Google

| | Groroi. (1) | Vicdessos. (2) | Cantera. (3) |
|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse..... | 0,624 | 0,689 | 0,465 |
| Oxigène..... | 0,128 | 0,117 | 0,071 |
| Eau..... | 0,158 | 0,124 | 0,088 |
| Oxide de fer..... | 0,060 | 0,070 | 0,036 |
| Argile..... | 0,030 | | |
| Quarz..... | ..... | ..... | 0,336 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,996 |
| Peroxide de manganèse..... | 0,666 | 0,455 | 0,259 |
| Deutoxide de manganèse..... | 0,086 | 0,351 | 0,277 |
| Eau..... | 0,158 | 0,124 | 0,088 |
| Oxide de fer, etc..... | 0,090 | 0,070 | 0,372 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,996 |
| Hydrate de peroxide..... | 0,800 | 0,545 | 0,310 |
| Hydrate de deutoxide..... | 0,096 | 0,385 | 0,310 |
| Eau..... | 0,014 | ..... | 0,004 |
| Oxide de fer, etc..... | 0,090 | 0,070 | 0,372 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,996 |

(1) *Minerai de Groroi* (département de la Mayenne). On trouve ce minerai disséminé en rognons dans un terrain sableux et argileux qui fournit les minerais de fer exploités pour les usines du département. — Il est en morceaux cohérens criblés de petites cavités irrégulières, d'un noir-brun mat, çà et là métalloïde. Sa poussière est couleur chocolat clair.

(2) *Minerai de Vicdessos*. Il tapisse les parois des cavités que l'on rencontre dans les grandes mines de fer de Rancié. — Il est compacte ou en concrétions mamelonnées, très léger, tendre et tachant fortement les doigts, couleur chocolat. Il est mêlé de carbonate de chaux, qui s'y trouve tantôt en parties cristallines, tantôt intimement disséminé de manière à le rendre indiscernable : on peut l'en séparer en totalité au moyen de l'acide acétique employé à froid.

Digitized by Google

(3) *Minerai de Cantern.* Ce minerai provient d'une mine qui se trouve près de Sunwic, dans le pays des Grisons, et qui appartient à la compagnie Bauers. — Il est amorphe, caverneux, à cassure unie et grenue, et alors sensiblement cristallin. Dans quelques parties il est noir et métalloïde, et dans d'autres brun et mat : il est mêlé de quarz blanc et d'hydrate de fer.

Les minerais de manganèse terreux et tachant les doigts, que les étrangers désignent sous le nom de *wad*, sont aussi des mélanges d'hydrate de peroxide et d'hydrate de deutoxide.

Le minerai de Schlakenvald, dans lequel M. Karsten a trouvé 0,740 de deutoxide de manganèse, 0,200 d'eau, et 0,048 d'oxide de cuivre, est probablement de l'hydrate de peroxide mêlé d'hydrate de cuivre. Il est en petits rognons ou tubercules, à cassure esquilleuse, d'un noir tirant sur le bleu ; il a l'éclat gras, et sa p. s. est de 3,10 à 3,21.

F. *Manganèse barytique, psilomélane* ou *oxide sans clivages.* — Cette espèce est d'un noir bleuâtre, légèrement métalloïde, passant au gris d'acier. Pour la dureté elle tient le milieu entre l'apatite et le spath fluor; on ne l'a pas encore observée cristallisée; elle se présente le plus souvent en masses botrioïdes ou scoriformes. — Sa p. s. est de 4,145. — Elle est très commune : il y en a un dépôt extrêmement considérable à Romanèche près de Mâcon, département de Saône-et-Loire : on la trouve en Prusse, en Bohème, en Silésie, dans le pays de Bayreuth, dans le Hanovre; près d'Exeter dans le Devonshire, en Cornouailles, etc. — Ce minéral n'est pas simple, en sorte que sa nature chimique n'est pas encore parfaitement connue. En l'examinant à la loupe on voit qu'il se compose d'une substance compacte mêlée avec une substance fibreuse. — Voici quelles sont ses propriétés chimiques. Par la distillation il donne de l'eau. Il est inattaquable par les alcalis et les carbonates alcalins en dissolution; ce qui prouve qu'il ne renferme pas d'acide manganénique. L'acide nitrique, même concentré, ne l'attaque pas à froid ; à l'aide de l'ébullition il en dissout une petite quantité qui contient les mêmes

Caractères.

Gisement.

Nature.

Propriétés.



Digitized by Google

proportions relatives de baryte et de manganèse que le minéral. Par une forte calcination il perd de l'oxigène, et tout la manganèse qu'il renferme est amené à l'état d'oxide rouge; alors l'acide nitrique le décompose totalement, dissout la baryte, et transforme l'oxide rouge en protoxide et peroxide. L'acide acétique attaque le manganèse barytique calciné; mais il ne dissout qu'environ le quart de la baryte. — Quand on le chauffe au rouge dans un creuset brasqué il devient vert, tout le manganèse se change en protoxide, et la baryte absorbe une certaine quantité d'acide carbonique : le minéral ainsi décomposé se dissout avec la plus grande facilité dans tous les acides, et même dans l'acide acétique à froid; l'eau lui enlève une assez grande quantité de baryte caustique.

Composition. L'analyse de trois variétés a donné les résultats suivans :

| | Romanèche. | | Dordogne. |
|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) |
| Oxide rouge de manganèse..... | 0,703 | 0,703 | 0,641 |
| Oxigène..... | 0,072 | 0,067 | 0,075 |
| Eau..... | 0,040 | 0,046 | 0,070 |
| Baryte..... | 0,165 | 0,128 | 0,046 |
| Oxide rouge de fer..... | ..... | ..... | 0,068 |
| Argile, etc..... | 0,020 | 0,056 | 0,100 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Manganèse barytique de Romanèche;* variété compacte, nommée *pierre grise* dans le pays. Tantôt elle est mamelonnée et comme formée d'une multitude de tubercules juxta-posés : sa couleur est alors le gris foncé métalloïde, et les cavités qu'elle renferme sont remplies d'une matière pulvérulente d'un noir de velours; et tantôt elle est compacte, à cassure conchoïde, unie ou grenue : dans ce cas sa couleur est le gris foncé un peu brun, n'ayant aucun éclat métallique.

(2) *Manganèse barytique de Romanèche;* variété terreuse, appelée dans le pays *pierre brûlée.* Elle est com-

Digitized by Google

pacte, tendre, presque friable, et tache fortement les doigts; sa raclure est grenue, terreuse et d'un brun foncé. Le manganèse de Romanèche est mêlé çà et là de spath fluor laminaire violet.

(3) *Manganèse barytique des environs de Nontron* (département de la Dordogne), dit *pierre de Périgueux*. Il a le même aspect que la variété compacte de Romanèche; mais il est évidemment mélangé d'une grande proportion d'hydrate de deutoxide.

### ARTICLE II. — *Minéraux carbonés.*

*Carbonate.* — On n'a pas encore rencontré le carbonate de manganèse parfaitement pur : il est toujours combiné avec du carbonate de chaux, et souvent aussi avec des carbonates de fer et de magnésie. Le fer spathique en renferme souvent une proportion considérable.

Dans son état de plus grande pureté cette espèce est lamellaire, d'un rose de chair perlé légèrement translucide. Sa forme fondamentale est un rhomboïde obtus dont l'angle est de 106°,51′. — Sa p. s. est d'environ 3,50. — Par une longue exposition à l'air humide, elle devient brune en absorbant de l'oxigène. — L'acide nitrique la dissout à froid. — On la trouve en Transylvanie, où elle accompagne les minerais de tellure, à Freyberg et au Hartz. — Trois variétés ont donné à l'analyse les résultats suivans : Caractères.

Digitized by Google

| | Nagiag. (1) | Kapnick. (2) | Freyberg. (3) |
|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse..... | 0,443 | 0,546 | 0,510 |
| Chaux..... | 0,043 | 0,025 | 0,050 |
| Protoxide de fer..... | ..... | 0,018 | 0,045 |
| Magnésie..... | ..... | ..... | 0,008 |
| Acide carbonique..... | 0,304 | 0,337 | 0,387 |
| Quarz, etc..... | 0,210 | 0,044 | ..... |
| | 1,000 | 0,970 | 1,000 |
| Carbonate de magnésie..... | 0,905 | 0,978 | 0,822 |
| de fer..... | ..... | 0,029 | 0,073 |
| de chaux..... | 0,095 | 0,044 | 0,099 |
| de magnésie..... | ..... | ..... | 0,016 |
| Quarz, etc..... | ..... | 0,044 | ..... |
| | 1,000 | 0,995 | 1,000 |

(1) *Carbonate de manganèse de Nagiag* en Transylvanie; amorphe, lamelleux, d'un rose de chair, translucide.

(2) *Carbonate de manganèse de Kapnick* en Transylvanie; cristallisé. (M. Duménil.)

(3) *Carbonate de manganèse de Freyberg;* amorphe, lamelleux, à lames un peu courbes, fragile, d'un rose de chair.

### ARTICLE III. — *Minéraux sulfurés, phosphorés et arséniés.*

Caractères. A. *Sulfure.* — Cette espèce est très rare : on ne l'a encore rencontrée qu'en petite quantité en Cornouailles et à Nagiag. Elle est d'un gris d'acier foncé, éclatant dans la cassure fraîche, mais qui se ternit promptement à l'air; elle est assez tendre pour qu'on puisse la couper au couteau. — Sa forme fondamentale est le cube. — Sa p. s. est de 0,140. — Au chalumeau le sulfure de manganèse se grille dans le tube ouvert, sans émettre aucun sublimé; sur le charbon, à un certain point de grillage, on peut le fondre

Digitized by Google

en une scorie brune ; il se dissout imparfaitement dans la soude ; avec le borax il se dissout très difficilement en un verre qui prend en refroidissant une faible teinte jaunâtre : lorsque le grillage est complet, la couleur devient améthiste. Dans le sel de phosphore il se dissout avec une vive effervescence et un abondant dégagement de sulfure de phosphore gazeux qui brûle en produisant une lumière d'un vert pâle ; le verre à l'état liquide est transparent et incolore ; mais il devient jaune en se refroidissant. Quand le sulfure est décomposé presqu'en totalité, sa couleur se rembrunit, et au moment de sa coagulation le verre devient noir et contient une substance fixe en suspension ; enfin, lorsque tout le sulfure est décomposé, le verre devient parfaitement clair et incolore, et il acquiert la couleur améthiste au feu d'oxidation.

M. Arfwedson a reconnu que le sulfure de nagiag est identique avec le sulfure artificiel. Composition.

B. *Arséniure.* — Cette espèce, qui a été trouvée en Saxe, avait été confondue jusqu'ici avec le peroxide. Elle est d'un blanc tirant sur le gris, d'un éclat assez vif, dure, cassante, à texture grenue, et composée de couches mamelonnées. — Sa p. s. est de 5,55. — Au chalumeau elle brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant l'odeur d'ail. — Elle est composée, selon M. Kane, de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Manganèse..... | 0,455 | — | 1[a] |
| Arsenic..... ..... | 0,518 | — | 1 |
| Oxide de fer..... | 0,027 | | |

ARTICLE IV. — *Minéraux silicés.*

A. *Silicates de protoxide.* — Il y a un grand nombre de *silicates de manganèse* différens ; mais ils n'ont pas encore été tous rigoureusement spécifiés. Nous allons faire connaître les principaux.

| | |
|---|---|
| *Bisilicate de protoxide rouge.* | $Mn S^2$. |
| *Silicate de protoxide anhydre.* | $Mn S$. |
| *Silicate de protoxide hydreux.* | $Mn S + Aq$. |
| *Sesquisilicate de protoxide anhydre.* | $(Mn,f)^2 S^3$. |

Digitized by Google

*Sous-silicate de Pésillo.* $Mn^2S$.

*Trisilicate de protoxide.* $Mn\,S^3$.

L'existence de ces six espèces paraît certaine d'après les analyses suivantes.

| | Suède. (1) | Cummington. (2) | Kapnik. (3) | Franklin. (4) | Franklin (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse | 0,440 | 0,389 | 0,610 | 0,666 | 0,506 |
| Protoxide de fer | ..... | 0,135 | ..... | ..... | ..... |
| Peroxide de fer | 0,022 | ..... | 0,050 | 0,009 | 0,132 |
| Chaux | 0,031 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Alumine | ..... | ..... | 0,020 | ..... | ..... |
| Silice | 0,480 | 0,406 | 0,300 | 0,296 | 0,295 |
| Eau | ..... | 0,030 | ..... | 0,027 | 0,132 |
| Acide carbonique | ..... | 0,032 | ..... | ..... | ..... |
| | 0,973 | 0,992 | 0,980 | 0,998 | 0,965 |

| | Franklin. (6) | Klaperud. (7) | Franklin. (8) | Pésillo. (9) | Kiesel Mangan. (10) |
|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse | 0,462 | 0,600 | 0,517 | 0,328 | 0,413 |
| Peroxide de manganèse | ..... | ..... | ..... | 0,556 | ..... |
| Protoxide de fer | ..... | ..... | ..... | 0,078 | ..... |
| Peroxide de fer | 0,155 | ..... | 0,094 | ..... | 0,010 |
| Chaux | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,012 |
| Silice | 0,306 | 0,250 | 0,384 | 0,068 | 0,544 |
| Eau | 0,073 | 0,130 | ..... | ..... | ..... |
| Oxide de cobalt | ..... | ..... | ..... | 0,008 | ..... |
| | 0,996 | 0,980 | 0,995 | 0,988 | 0,979 |

(1) *Bisilicate rose de Longbanshyttan* en Vermeland. (M. Berzelius.) Il est d'un rouge-rose, translucide, raie le verre, lamelleux dans trois sens. M. H. Rose en a obtenu des cristaux qui se rapportaient au pyroxène. Sa p. s. est de 3,538. — Au chalumeau il se fond en verre transparent rose au feu de réduction, et en boule noire métalloïde au feu d'oxidation. — Il est complètement attaquable par les acides. — On en trouve de semblable au Hartz, en Sibérie et en Cornouailles.

Digitized by Google

(2) *Bisilicate de Commington* en Massachussetts. (M. Thomson.) Il est d'un rouge brunâtre; il devient noir par une longue exposition à l'air. Sa p. s. est de 3,83. — Il est mélangé d'une petite quantité de carbonate de fer.

(3) *Silicate noir de Kapnick.* (M. Lampadius.) Au chalumeau il se fond en un verre vert-bouteille au feu de réduction, et en un verre noir métalloïde au feu d'oxidation.

(4) *Silicate de Franklin* dans le New-Jersey. (M. Thomson.) D'un rouge-brun clair : son éclat est vitreux. Sa dureté est à peu près la même que celle du feld-spath. Il se clive dans trois sens parallèlement aux faces d'un prisme droit rhomboïde dont les angles sont de 86 et 94°. — Sa p. s. est de 4,078.

(5) *Silicate ferrugineux de Franklin.* (M. Thomson.) D'un brun un peu rougeâtre, terne à l'extérieur, mais éclatant et lamelleux dans les cassures : sa dureté est la même que celle du feld-spath. Il se présente souvent en cristaux prismatiques à six et à huit pans de 2 pouces de longueur et de 1 pouce de diamètre. — Il paraîtrait, d'après cette description de M. Thomson, que ce minéral devrait constituer une espèce particulière.

(6) *Autre silicate ferrugineux de Franklin.* (M. Thomson.) Il est brun, en cristaux imparfaits qui paraissent être des dodécaèdres à faces rhombes dérivant d'un rhomboïde. — Sa p. s. est de 3,03.

(7) *Silicate hydreux de Klaperud* en Dalècarlie. (Klaproth.) Il est noir; mais comme il se dissout complètement dans l'acide nitrique, le manganèse doit s'y trouver à l'état de protoxide. — Au chalumeau il donne de l'eau qui a l'odeur empyreumatique, et il prend une teinte très claire; ce qui prouve qu'il doit sa couleur noire à une matière charbonneuse.

(8) *Sesquisilicate* ou *dysluite de Franklin* (M. Thomson); d'un noir de fer métalloïde. Sa dureté est à peu près celle de l'hypirthine. Il n'est pas magnétique. — Sa p. s. est de 3,67. — Il est accompagné d'une substance granulaire qui a l'aspect du grenat et de la chondrodite.

Digitized by Google

(9) *Minerai de manganèse de Pésillo* en Piémont; compacte, noir, sans éclat métallique, intimement mêlé de chaux carbonatée magnésienne blanche qu'on peut en séparer par le moyen de l'acide acétique. Il est totalement attaqué par l'acide muriatique, en formant gelée. — Il est probable, d'après le résultat de l'analyse, que ce minéral est un mélange de peroxide de manganèse et de silicate de protoxide $Mn^2S$, composé de :

| | |
|---|---|
| Protoxide..... | 0,82 |
| Silice..... | 0,18 |

Il y en a une variété qui est d'un rouge violacé pur, sans nuance de noir, et dans laquelle il n'y a pas de peroxide de manganèse, mais 0,05 à 0,06 de peroxide de fer.

Ces minerais contiennent quelquefois jusqu'à 0,02 d'oxide de cobalt et sont alors employés pour colorer les verres en bleu.

(10) *Trisilicate* ou *kiesel mangan de Kapnik* (M. Duménil); compacte, dur, de couleur rose passant au jaunâtre et au verdâtre, rubanné, tacheté et panaché. — Sa p. s. est de 2,80.

B. *Silicate de deutoxide.* — On trouve cette espèce à Saint-Marcel en Piémont, et près de Tinzen dans le pays des Grisons. Sa couleur est le noir, quelquefois métalloïde : on dit qu'on l'a observée en octaèdres à base carrée, mais ces cristaux sont très rares; elle est ordinairement compacte. — Sa p. s. est de 3,8. — Elle ne perd rien, et ne change pas d'aspect par la calcination. Au chalumeau elle se fond sur les bords en conservant sa couleur noire. — L'acide muriatique l'attaque avec grand dégagement de chlore, et en formant gelée siliceuse; mais cette gelée renferme quelquefois des substances pierreuses mélangées. — L'analyse de trois échantillons a donné les résultats suivans :

Digitized by Google

| | Saint-Marcel. | | Tinzen. |
|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) |
| Deutoxide de manganèse..... | 0,668 | 0,778 | 0,776 |
| Chaux..... | 0,014 | ..... | ..... |
| Magnésie..... | 0,014 | ..... | ..... |
| Alumine..... | 0,030 | 0,028 | 0,010 |
| Oxide de fer..... | 0,012 | 0,042 | 0,006 |
| Silice..... | 0,262 | 0,152 | 0,180 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,992 |

(1) (2) *Silicate de Saint-Marcel.* — (2) (M. Berzelius); compacte, d'un gris-noir métalloïde assez éclatant. Sa cassure est imparfaitement lamelleuse et écailleuse. — La variété (1) est mélangée d'une substance pierreuse, blanche, lamelleuse, que l'on croit être de la grammatite.

(3) *Silicate de Tinzen* dans le pays des Grisons. On le trouve en filon puissant dans un terrain ancien; on l'avait pris d'abord pour du fer chrômé. — Il est compacte, noir, sans éclat, à cassure grenue un peu lamelleuse. Sa poussière est d'un noir tirant sur le brun. Il fait légèrement mouvoir le barreau aimanté, ce qui prouve que le fer y est mêlé à l'état d'oxide magnétique. Par la calcination il ne change pas d'aspect, et il perd 0,028 de son poids.

M. Berzelius pense que l'espèce pure a pour formule $Mn^3S$, et contient :

| | |
|---|---|
| Deutoxide de manganèse... | 0,835 |
| Silice..... | 0,165 |

C. *Différens silicates multiples.* — Il y a un grand nombre de pierres qui renferment du protoxide de manganèse à l'état de silicate. Nous citerons le grenat manganésifère de Franklin, l'épidotte manganésifère et la carpholite.

Digitized by Google

| | Grenat. (1) | Epidotte. (2) | Carpholite. (3) |
|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse. . . . . | 0,167 | 0,141 | 0,192 |
| Oxide de fer. . . . . | 0,158 | 0,066 | 0,023 |
| Chaux. . . . . | 0,229 | 0,216 | 0,003 |
| Magnésie.. . . . . | ..... | 0,018 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,079 | 0,177 | 0,266 |
| Silice.. . . . . | 0,338 | 0,385 | 0,361 |
| Eau. . . . . | ..... | ..... | 0,108 |
| | 0,971 | 1,003 | 0,953 |

(1) *Grenat de Franklin* (M. Thomson); d'un brun de tombac, à cassure grenue. Sa p. s. est de 3,829.

(2) *Épidotte manganésifère de Saint-Marcel* en Piémont. (M. Hartwall.) Sa formule est (Cu, Mn.) S + 2 (M, F) S, comme celle de l'épidotte ordinaire.

(3) *Carpholite de Schlakenwald* en Bohème (M. Stromeyer); fibreuse, tendre, d'un jaune de paille assez brillant. — Sa p. s. est de 2,93. Sa formule est Mn S + 3AS + 2Aq. On y trouve en outre 0,0147 d'acide fluorique.

*Produits d'arts.* — En métallurgie le manganèse ne joue un rôle important que dans le travail du fer : la fonte en contient quelquefois plusieurs centièmes, et il se trouve souvent en proportion considérable dans les scories des forges catalanes, dans les scories d'affinage, et dans les laitiers des hauts-fourneaux. (Voy. *Fer.*)

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essai.* — Il n'y a jamais lieu à essayer les matières manganésifères pour métal : ces essais ne pourraient pas se faire, parce que les silicates et les borates de manganèse sont irréductibles, du moins complètement, et qu'il ne faut même qu'une très petite quantité d'une substance étrangère quelconque pour empêcher que la réduction ait lieu en totalité. La présence d'un autre métal facilite

Digitized by Google

à la vérité la réduction de l'oxide de manganèse par le charbon à une haute température, en sorte que tel silicate ou borate de manganèse qui seul ne pourrait pas donner de métal, en abandonne une certaine quantité quand il se trouve en contact avec du fer, du cobalt, du nickel, etc.; mais quelle que soit la proportion du métal étranger, il ne peut déterminer la réduction que de la plus petite portion de l'oxide de manganèse, lorsqu'il y a en même temps présence de substances siliceuses, etc. Si l'on avait à essayer un mélange d'oxide de manganèse et d'un oxide quelconque complètement réductible, on doserait exactement ces deux oxides en procédant de la manière qui a été indiquée pour le *titane*, page 115; mais pour que la totalité du manganèse reste dans les scories, il est indispensable que celles-ci n'en contiennent pas plus du septième ou du sixième de leur poids.

On consomme maintenant une très grande quantité d'oxide de manganèse pour la préparation du chlore et des chlorites; il est donc essentiel de savoir essayer ces oxides sous le rapport de la proportion de chlore qu'ils peuvent produire. Voici les principaux moyens qui ont été imaginés pour cela.

1°. Selon M. Gay-Lussac, on prend 3g,98 de minerai en poudre, qui, s'il était du peroxide pur, donnerait un litre de chlore; on l'introduit dans un matras de 6 à 7 centimètres de diamètre; on verse dessus 25 à 30 grammes d'acide muriatique; on adapte au matras un tube de verre recourbé de 2 à 3 millimètres de diamètre, et dont la longue branche doit avoir 6 décimètres; on fait plonger cette longue branche dans une éprouvette de 2 centimètres de diamètre et de 50 centimètres de hauteur, contenant un peu moins de 1 litre de lait de chaux. On chauffe peu à peu le matras, et vers la fin on porte la chaleur jusqu'à l'ébullition, pour faire passer dans l'eau de chaux tout le chlore qui se dégage. On ajoute au lait de chaux qui contient le chlore en combinaison une quantité d'eau suffisante pour que son volume total soit exactement de 1 litre, et l'on en fait l'essai au chloro-

Digitized by Google

mètre, par le moyen de la dissolution sulfurique d'indigo, etc. ( Voy. *Annales de Chimie*, T. XXVI, p. 162, et *Annales des Mines*, T. X, page 3.)

2°. Au lieu de doser directement la proportion de chlore qu'un minerai de manganèse produit avec l'acide muriatique, on peut calculer cette proportion d'après la proportion d'oxigène que contient ce minerai : effectivement on sait que dans le traitement par l'acide muriatique il se forme un chlorure correspondant au protoxide, et que par conséquent la quantité de chlore qui se dégage est l'équivalent de la quantité d'oxigène qui se trouve combiné avec le protoxide dans le minerai ; il suffit donc de déterminer cette quantité d'oxigène pour être en état de calculer la proportion de chlore que le minerai peut produire ; et si l'on a seulement en vue de comparer entre eux plusieurs minerais, ce calcul est superflu, puisque leurs valeurs relatives sont évidemment dans le rapport des quantités d'oxigène déterminées.

Quand le minerai à essayer n'est pas friable, on l'amène à contenir tout le manganèse à l'état de protoxide, et l'on a par conséquent la quantité d'oxigène cherchée par perte de poids, en en chauffant un morceau de 5 à 10 grammes dans un creuset rempli de poussier de charbon, à la chaleur blanche, pendant environ une heure. Lorsque le minerai est friable, ou lorsqu'il renferme une base forte, comme la baryte, qui peut retenir de l'acide carbonique, on le chauffe dans un creuset brasqué, comme un essai de fer, avec addition de sable quarzeux et d'un peu de carbonate de chaux, en telles proportions que l'on obtienne une scorie bien fondue et bien réunie en culot. S'il contenait de l'eau, il faudrait en déterminer préalablement la proportion en distillant dans un tube de verre courbe ; enfin s'il renfermait du carbonate de chaux, on devrait en traiter une certaine quantité par l'acide acétique, laver, dessécher, piler exactement le résidu, et faire ensuite les essais que nous avons indiqués, sur ce résidu.

3°. On peut doser avec exactitude, et d'une manière commode et expéditive, l'oxigène que perd un oxide de manganèse

Digitized by Google

pour se changer en protoxide, en chauffant l'oxide, soigneusement phorphyrisé, avec une dissolution d'acide oxalique très pur. L'action commence à avoir lieu à froid : une partie de l'acide oxalique se change en acide carbonique, et il se forme de l'oxalate de protoxide. L'acide oxalique contenant 3 atomes d'oxigène pour 2 atomes de carbone, tandis que l'acide carbonique renferme 4 atomes d'oxigène pour 2 atomes de carbone, on voit que l'oxigène qu'il s'agit de doser est égal au quart de celui que renferme l'acide carbonique, ou aux 0,1816 du poids de cet acide. Pour doser l'acide carbonique on le combine avec la baryte et l'on pèse le carbonate de baryte; ce carbonate, contenant 0,2234 d'acide carbonique, équivaut à 0,04057 de l'oxigène à doser. On voit, d'après cela, que pour apprécier 1 p. d'oxigène on recueille une substance qui pèse près de vingt-cinq fois autant; ce qui atténue beaucoup les chances d'erreur. Voici comment on fait l'opération. On met dans un petit matras 1 gramme de minerai, avec une certaine quantité d'eau et 4 à 5 grammes d'acide oxalique; on adapte immédiatement au matras un tube de verre recourbé, d'un petit diamètre, et l'on fait plonger ce tube dans un matras à col étroit, d'environ demi-litre, à moitié rempli d'eau saturée de baryte; on conduit l'opération lentement, et l'on agite fréquemment le vase qui contient l'eau de baryte, pour déterminer l'absorption complète de l'acide carbonique. Quand le dégagement du gaz se ralentit on chauffe, et l'on finit par faire bouillir, afin que la vapeur d'eau chasse tout l'acide carbonique dans l'eau de baryte. Il arrive souvent que l'oxide de manganèse ne se décolore pas complètement par une seule opération, et qu'il en reste une partie, empâtée par l'oxalate de protoxide. Dans ce cas on décante, on lave, on porphyrise le résidu dans un mortier d'agate, on le remet dans le même matras avec une nouvelle dose d'oxide oxalique, etc.

*Préparation.* — Pour préparer le manganèse métallique il faut prendre soit un oxide natif pur que l'on calcine au rouge, soit du carbonate artificiel que l'on calcine fortement aussi pour en chasser l'acide carbonique et pour le contracter,

Digitized by Google

afin qu'il occupe un moindre volume dans le creuset; pulvériser ces oxides, les mêler exactement avec 0,10 à 0,12 de charbon de bois, et 0,05 à 0,10 de borax vitreux; tasser fortement le mélange dans un creuset brasqué, remplir le creuset de brasque, etc., et chauffer très fortement dans un bon fourneau à vent ou dans une forge d'essai. On trouve dans le creuset un culot de manganèse bien fondu, surmonté d'une scorie vitreuse d'un vert clair, dans laquelle il y a quelquefois des grenailles disséminées. L'addition d'une petite quantité de borax a pour effet de faciliter la réunion des particules métalliques en culot.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XVI.

## DU FER.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

On emploie le fer dans les arts sous trois états : 1°. à l'état de fer pur ou fer doux ; 2°. à l'état d'acier, et 3°. à l'état de fonte. L'acier et la fonte contiennent, comme principe essentiel, une certaine quantité de carbone, et presque toujours en outre une petite proportion de quelques autres substances. Nous allons faire connaître successivement les propriétés du fer pur, de l'acier et de la fonte.

1°. *Fer,* — Le *fer pur* est d'un gris bleuâtre. Lorsqu'il a reçu le poli, il a un grand éclat ; il a une saveur et une odeur distinctes, mais faibles. — Sa p. s. est, à son *maximum,* de 7,788. — Par rapport à la malléabilité, il occupe le huitième rang parmi les métaux. Par rapport à sa ductilité, il occupe le quatrième rang. Il est très tenace : un fil de 2 millimètres de diamètre exige pour se rompre un poids de 249k,659. — Lorsqu'il a été laminé ou étiré, il devient cassant : pour lui rendre sa ductilité et sa ténacité il faut le faire *recuire.* — Le fer pur est flexible et privé de toute élasticité. — Lorsqu'il n'a pas été forgé, sa structure est grenue ; mais il prend sous le marteau une structure éminemment fibreuse. — Par rapport à la dilatabilité, il occupe le septième rang parmi les métaux. De 0° à 100° sa dilatabilité linéaire est de 0,00122 $= \frac{1}{819}$. M. Halstrum l'évalue à $\frac{1}{694}$ ; et, selon lui, de — 40° à 0°, elle est de $\frac{1}{2500}$. Caractères.

Le fer est un des métaux les plus difficiles à fondre ; il ne se liquéfie qu'à la plus haute température que l'on puisse Fusibilité.



Digitized by Google

produire dans les fourneaux d'essai, et encore n'est-on pas certain que sa fusion n'est pas déterminée par l'absorption d'une certaine quantité de carbone provenant des gaz qui pénètrent dans les creusets, par les pores ou par les fêlures. — Le fer se ramollit à une température bien inférieure à celle qui est nécessaire pour le fondre; alors on peut le pétrir sous le marteau : il se soude sur lui-même à la température de 90 à 95° p. — Il est absolument fixe. — Il jouit au plus haut degré de la vertu magnétique; mais, selon M. Barlow, il perd cette propriété à la chaleur blanche.

Magnétisme.

Le fer forme avec l'oxigène deux oxides qui ont la propriété de se combiner entre eux en plusieurs proportions.

Grillage.

A la température ordinaire le fer ne s'altère pas dans l'air sec; mais pour peu que l'on chauffe il se recouvre d'une pellicule d'oxide très mince et transparente, qui présente des couleurs variées, selon le degré de chaleur : à 222° la couleur est d'un jaune-paille; à 234°, d'un jaune-d'or; à 250°, d'un violet-pourpre, et bleu à 300; à 391°, toute coloration disparaît; mais en chauffant un peu plus, les mêmes nuances se renouvellent, quoique plus faiblement, et disparaissent encore; enfin quelques instans avant la chaleur rouge le fer devient bleu. A la chaleur rouge il s'oxide rapidement, et se recouvre d'écailles d'oxide noir, que l'on désigne sous le nom d'oxide des *battitures*. Si l'on continue à chauffer ces battitures, elles se convertissent en peroxide ou oxide rouge, en absorbant une nouvelle dose d'oxigène.

Le fer obtenu en réduisant un oxide à la plus basse température possible par le gaz hydrogène, ou en décomposant l'oxalate en vase clos, s'enflamme spontanément dans l'air, même après qu'il a été refroidi. Si on le chauffe au rouge, et qu'on le laisse refroidir dans le vase, il ne s'enflamme plus dans l'air à la température ordinaire.

Combustion vive.

Le fer très divisé, et chauffé à la chaleur blanche, brûle dans l'air en répandant une lumière extrêmement vive : c'est ce qui a lieu quand on détache de très petites particules d'un morceau de fer par le choc d'une pierre à fusil,

Digitiz ogle

ou quand on forge du fer à une forte chaleur. La température qui résulte de la combustion est si élevée, que les grains d'oxide qui se forment sont complètement fondus, et renferment souvent à leur centre un globule de fer également fondu.

L'air humide oxide lentement le fer à la température ordinaire, et le recouvre d'une croûte jaunâtre d'hydrate de peroxide qu'on appelle *rouille :* il paraît qu'il se forme toujours en même temps une petite quantité d'ammoniaque qui reste combinée dans la rouille.

Le fer pur ne décompose pas l'eau également parfaitement pure à la température ordinaire; mais si l'eau contient de l'acide carbonique, ou si le fer se trouve en contact avec des corps avec lesquels il puisse former une *pile*, la décomposition a lieu lentement : elle commence à se manifester à la chaleur de 50 à 60°; à la température de l'ébullition elle est déjà très sensible : à la chaleur rouge elle est très rapide; il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme de l'*oxide magnétique*. On peut préserver des chaudières de fer de l'action de l'eau bouillante, en y introduisant des morceaux de zinc; c'est alors celui-ci qui décompose l'eau. — Le fer décompose très rapidement l'eau, même à la température ordinaire, à la faveur d'un grand nombre d'acides; mais dans ce cas il n'est oxidé qu'au premier degré, et l'oxide formé reste combiné avec l'acide. — Lorsqu'on met du fer très divisé en contact à la fois avec un acide, de l'eau et l'air, il s'oxide très rapidement, en absorbant l'oxigène de l'air et en décomposant l'eau. Eau.

L'acide nitrique, à 1,16 de densité, agit lentement sur le fer à la température ordinaire, et le convertit en protoxide, qu'il dissout; l'acide et l'eau sont décomposés en même temps, et il se forme de l'ammoniaque. Il n'y a pas d'effervescence, parce que le deutoxide d'azote qui résulte de la décomposition de l'acide nitrique reste dissous dans le sel de fer : si l'on chauffe, le fer est oxidé au *maximum*. — L'acide nitrique très concentré agit moins fortement sur le fer à la température ordinaire que l'acide de force moyenne; celui-ci l'amène rapidement à l'état de peroxide, qui reste Acide nitrique.



Digitized by Google

en partie dissous, et il y a un violent dégagement de deutoxide et de protoxide d'azote.

Acide sulfurique. L'acide sulfurique étendu d'eau dissout facilement le fer, avec dégagement de gaz hydrogène. Cet acide dissout avec une grande promptitude le fer qui contient en alliage une petite quantité de certains métaux, par exemple 0,01 de platine. L'acide sulfurique concentré n'a aucune action à froid sur le fer, mais à la chaleur de l'ébullition il le dissout avec dégagement d'acide sulfureux.

Sulfureux. L'acide sulfureux attaque le fer à la température ordinaire : il se forme à la fois un hyposulfite de protoxide et un sulfure de fer.

Phosphorique. L'acide phosphorique est presque sans action sur le fer par *voie humide*; mais par *voie sèche* il l'oxide, et il se forme un phosphate.

L'acide arsénique attaque le fer par *voie sèche*.

Végétaux. Les acides végétaux n'ont qu'une action très faible sur le fer, à moins qu'il n'y ait contact d'air; dans ce cas ils le convertissent en sels.

Muriatique, etc. Les acides muriatique, hydro-brômique, hydriodique et fluorique, dissolvent rapidement le fer, même à froid, avec dégagement d'hydrogène, et le convertissent en protochlorure, protobrômure, etc.

Eau régale. L'eau régale dissout très rapidement le fer, avec dégagement de gaz nitreux, et il se produit du perchlorure.

Oxides. Le fer réduit la potasse et la soude dans quelques circonstances. — Il réduit, tant par *voie sèche* que par *voie humide*, plusieurs oxides métalliques, entre autres ceux d'argent, de cuivre, de plomb, de bismuth, d'antimoine, et il ramène à un moindre degré d'oxidation les peroxides qu'il ne peut pas réduire complètement.

Sels. Les nitrates et les chlorates l'attaquent vivement par *voie sèche*, et l'oxident au *maximum*.

Carbone. Le carbone se combine, par *voie sèche*, en plusieurs proportions avec le fer : il en résulte de l'acier ou de la fonte.

Azote. Le fer ne se combine pas directement avec l'azote; mais lorsqu'on le chauffe au milieu d'un courant de gaz ammoniac sec, il décompose cet alcali avec dégagement de gaz

Digitized by Google

hydrogène, et il retient en combinaison de l'azote et peut-être de l'hydrogène.

Le soufre, à la température nécessaire pour se fondre, se combine facilement avec le fer. — Les sulfures des métaux dont les oxides sont réduits par le fer sont désulfurés par ce métal. Soufre.

Le sélénium et les séléniures se comportent avec le fer comme le soufre et les sulfures. Sélénium.

Lorsqu'on chauffe à 400° environ du fil de fer très fin dans du chlore il devient incandescent, mais beaucoup moins que dans le gaz oxigène, et il se change en chloride. — Le chlore liquide dissout le fer sans effervescence. — Plusieurs chlorures métalliques, ceux d'argent, de plomb, de mercure, de cuivre, etc., cèdent leur chlore au fer à l'aide de la chaleur. — Le sel ammoniac l'attaque et le transforme en protochlorure par *voie sèche* et par *voie humide*. Chlore.

Le brôme et l'iode se comportent avec le fer comme le chlore. Ils attaquent le fer, par *voie sèche*, à l'aide d'une légère chaleur, et ils le dissolvent quand on les met sous l'eau en contact avec ce métal. La dissolution a lieu sans aucun dégagement de gaz, même à la température ordinaire; mais elle s'effectue beaucoup plus promptement quand on chauffe. Brôme. Iode.

Le phosphore et l'arsenic se combinent directement avec le fer à l'aide de la chaleur; cependant la combinaison directe avec l'arsenic ne se fait pas facilement. On obtient plus aisément l'arséniure en chauffant à la chaleur blanche un mélange de fer, de charbon, et d'un arséniate ou d'un arsénite alcalin. Phosphore. Arsenic.

Le bore et le silicium peuvent se combiner en petites quantités avec le fer, en chauffant aussi fortement que possible un mélange d'oxide de fer, de charbon et de bore ou de silice, ou d'un borate ou d'un silicate acides. Bore. Silicium.

Le fer forme des alliages avec un grand nombre de métaux; mais il ne peut pas se combiner avec le titane, l'urane, le cérium, l'argent, le plomb, le cuivre ni le mercure. Métaux.

L'atome de fer pèse 339,205. Fe.

Digitized by Google

Trois espèces. 2°. *Acier.* — On distingue trois espèces d'acier. 1°. L'*acier naturel* ou *acier de fonte*, que l'on obtient en affinant la fonte d'une manière particulière, au feu de forge, ou en traitant des minerais de fer très riches par la méthode catalane; 2°. l'*acier de cémentation* ou *acier poule*, que l'on prépare en chauffant pendant un certain temps, à une haute température, du fer en barres, dans des caisses remplies de charbon pulvérisé, ou en faisant passer du gaz hydrogène carboné sur du fer fortement échauffé; 3°. l'*acier fondu*. Cet acier a été découvert par Hausmann en 1751. On le fabrique de plusieurs manières : 1°. en fondant de l'acier de cémentation avec un verre terreux; 2°. en fondant un mélange de fer, de charbon et de verre; 3°. en fondant certaines fontes avec une proportion convenable d'oxide de fer.

Caractères. En général la couleur de l'acier tire plus sur le blanc que celle du fer doux. — Sa p. s. est un peu plus forte que celle du fer : elle varie de 7,80 à 7,84. — L'acier est plus malléable que le fer : on peut le réduire en feuilles plus minces au laminoir; mais il est moins ductile. — A la chaleur blanche il devient cassant. Lorsqu'il a été trempé, c'est-à-dire refroidi brusquement par l'immersion dans l'eau, il devient cassant à froid. Si après l'avoir trempé on le fait *recuire*, il acquiert beaucoup d'élasticité et il devient plus sonore. — L'acier non trempé n'est pas beaucoup plus dur que le fer; mais lorsqu'il a été trempé, il prend une dureté telle, qu'il surpasse celle de tous les corps connus. Le degré de dureté dépend non-seulement du mode de la trempe, mais encore de la proportion de carbone que contient l'acier. L'acier fondu devient plus dur par la trempe que l'acier cémenté. — L'acier non trempé est un peu moins dilatable que le fer, et au contraire l'acier trempé l'est un peu plus. — L'acier a en général une structure grenue. L'acier de cémentation, chauffé et refroidi lentement, prend un grain gris bleuâtre. Le même acier trempé présente un grain blanc et brillant; il est très fragile, et l'on peut même le réduire en poudre. — L'acier se soude beaucoup plus difficilement que le fer. — Le terme de la fusion de l'acier

Fusibilité.

Digitized by Google

est d'environ 130° p. — L'acier conserve plus long-temps sa polarité magnétique que le fer. — L'acier prend plus promptement *couleur* que le fer lorsqu'on le chauffe au contact de l'air.

Les acides qui attaquent le fer agissent aussi sur l'acier, mais non pas absolument de la même manière. — En général les combinaisons du fer et du carbone sont moins facilement attaquables par les acides que le fer pur, et elles le sont beaucoup moins lorsqu'elles ont été trempées que lorsqu'elles ont été refroidies lentement. Quand on les traite par les acides sulfurique ou muriatique il se dégage de l'hydrogène en partie carboné, et il se forme une huile odorante que l'hydrogène entraîne en partie; et en outre il y a un résidu charbonneux. Quand on les traite par l'acide nitrique, une partie du charbon se change en une poudre rougeâtre soluble partiellement dans les acides. Cette poudre contient de l'azote, et paraît être identique avec le composé que M. Boullay a nommé *azulmine* ou *acide azulmique*. Il se dégage souvent aussi de l'acide carbonique. — L'iode et le brôme mêlés à de l'eau le dissolvent sans dégagement de gaz et avec résidu de charbon pur. — La présence du silicium et de quelques autres substances paraît rendre les combinaisons du fer et du carbone beaucoup plus facilement attaquables par les acides. Acides.

On ne connaît par encore bien la composition de l'acier. Selon M. Mushet, l'acier fondu mou contient 0,008 de carbone; l'acier fondu ordinaire, 0,010; l'acier fondu très dur, 0,020; et lorsqu'il en contient davantage il se rapproche de la fonte. (*Voy.* Sect. III.)

3°. *Fonte.* — La *fonte* est la matière métallique que l'on obtient lorsque l'on fond des minerais de fer dans les hauts-fourneaux. Elle diffère en général du fer et de l'acier en ce qu'elle n'est pas ductile; mais ce n'est pas une combinaison identique, et son aspect, comme toutes ses propriétés, varie beaucoup. — Elle est tantôt blanche, tantôt grise ou presque noire, et tantôt tachetée de blanc et de gris ou *truitée*. — La *fonte blanche* a une structure lamelleuse. On en distingue deux sortes : Caractères. Fonte blanche.

Digitized by Google

1°. la fonte blanche à grandes lames, et 2°. la fonte blanche à petites lames. La première ne s'obtient qu'avec des minerais qui renferment une grande proportion d'oxide de manganèse; elle ressemble à du zinc; elle est dure, et si fragile, qu'on peut la réduire en poudre fine. La seconde se produit lorsqu'on surcharge un haut-fourneau de minerai de fer, ou lorsqu'on fait refroidir très rapidement de la fonte d'un gris clair : elle est dure, mais beaucoup moins fragile que la première. — La *fonte grise* et la *fonte truitée* ont une structure grenue, à grains plus ou moins fins, cristallins ou écailleux. Elles sont tenaces, souvent même un peu ductiles, et susceptibles d'être limées.

Fonte grise.

La fonte est plus dilatable que le fer et que l'acier. Selon Rinmann, de la température ordinaire à la chaleur rouge elle se dilate de $\frac{1}{140}$, et de la chaleur sombre à la chaleur blanche, de $\frac{3}{140}$. — La plus faible p. s. de la fonte grise est de 7,00, et la plus forte p. s. de la fonte blanche est de 7,69.

Fusibilité.

La fonte se fond aussi facilement que l'acier, et elle se dilate en se solidifiant; la fonte grise plus que la fonte blanche. — La fonte blanche est plus fusible que la fonte grise; mais elle est moins liquide. — Les fontes qui, refroidies lentement, sont d'un gris clair, deviennent blanches, à petites lames, lorsqu'on les fait refroidir brusquement. La fonte blanche devient plus promptement malléable par l'affinage que la fonte grise. — La fonte blanche à grandes lames manganésée est éminemment propre à préparer l'acier naturel. — Les fontes les plus carburées ne contiennent que 0,04 à 0,05 de carbone. Les fontes saturées de carbone et soumises à un refroidissement lent abandonnent une partie de ce corps, qui se sépare sous forme d'écailles d'un gris-noir métalloïde qu'on nomme *graphite*. Dans les fontes blanches le carbone est en totalité combiné avec le fer; mais dans les fontes grises il paraît qu'il se trouve partie à l'état de combinaison et partie à l'état de mélange, sous forme de graphite. Outre le carbone, les fontes peuvent contenir des proportions très variables de soufre, de phosphore, d'arsenic, de manganèse, de cuivre, de silicium, d'alu-

Digitized by Google

minium, de magnésium, etc., qui exercent une grande influence sur leurs propriétés. (*Voy.* Sect. III.)

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides de fer* sont réductibles par le gaz hydrogène, le charbon, les matières organiques, le soufre, le phosphore et l'arsenic. Selon M. Magnus, la réduction par le gaz hydrogène commence à avoir lieu à la température de l'ébullition du mercure. Lorsque ce gaz est mêlé avec plusieurs fois son volume de vapeurs d'eau, il ne réduit les oxides de fer à aucune température. Réductifs.

1°. Le *protoxide de fer* est une base trop forte et en même temps trop avide d'oxigène pour qu'il puisse exister isolément; on ne connaît donc pas ses propriétés physiques. — Son *hydrate* est blanc, et devient presque instantanément vert grisâtre; il n'est pas magnétique, mais lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau au contact de l'air il le devient et prend une couleur noire. — Il décompose l'eau lentement à la température ordinaire, et rapidement à l'aide de la chaleur. Il absorbe promptement l'oxigène de l'air, même lorsqu'on le conserve sous l'eau, et il jaunit en se changeant en hydrate de peroxide. — Il se combine avec tous les acides, même avec les plus faibles : ceux qui abandonnent facilement de l'oxigène le convertissent en peroxide; tels sont l'acide nitrique, l'eau régale, l'acide chrômique. — L'ammoniaque le dissout assez facilement. Les alcalis fixes en dissolvent aussi une petite quantité. — Les alcalis et les terres alcalines le précipitent de ses dissolutions; mais il précipite les terres et un très grand nombre d'oxides métalliques. Caractères.

Le protoxide de fer est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,7723 | — | 100 | $\dot{F}e$ — f |
| Oxigène... | 0,2277 | — | 29,48 | |

2°. Le *peroxide de fer* est d'un rouge violacé lorsqu'il est en masses, et d'un rouge vif quand il a été porphyrisé. Il prend quelquefois l'aspect métallique : celui que l'on trouve à l'état natif présente souvent ce caractère; il Caractères.

Digitized by

est alors cristallin ou cristallisé en rhomboïde. On peut aussi l'obtenir cristallisé artificiellement en faisant passer de la vapeur d'eau sur du chlorure de fer chauffé au rouge : il se dégage de l'acide hydro-chlorique qui entraîne du chlorure ; ou en faisant passer de la vapeur d'eau sur un mélange de sel marin, de silice et d'oxide de fer : il ne se forme alors que très peu de chlorure. — Il n'est pas du tout magnétique lorsqu'il est parfaitement pur. — Il est infusible et indécomposable par la chaleur. — Il est très facilement réductible par les combustibles : à la chaleur rouge les vapeurs qui se dégagent d'un foyer le décomposent déjà en partie, et voilà pourquoi lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps dans un creuset ouvert il devient légèrement magnétique.

Réductibilité.

Charbon.

Quand on cémente une certaine masse de peroxide de fer dans du charbon, si la masse n'est pas trop considérable elle se transforme en totalité en oxide magnétique avant qu'il se forme du fer métallique ; puis la réduction se propage de la surface au centre, en s'opérant de telle manière qu'à mesure qu'il se produit du fer métallique à la surface, il se forme de l'oxide des battitures dans l'intérieur et jusqu'au centre, mais en proportions décroissantes de la surface à ce point. Enfin quand la cémentation est très avancée, le culot se recouvre d'une couche d'une épaisseur notable de fer aciéreux.

Le fer métallique en limaille, chauffé avec le peroxide, ramène celui-ci à l'état d'oxide des battitures.

Caractères.

L'*hydrate de peroxide de fer* est d'un jaune-brun. Il est inaltérable à l'air dont il n'attire pas l'acide carbonique. La chaleur en dégage l'eau très facilement. — On en connaît deux : l'un qui se trouve à l'état natif et qui contient 0,147 d'eau $2\dot{\dot{\dot{F}}} + Aq^3$, l'autre qui se forme artificiellement lorsqu'on laisse pendant long-temps exposé à l'air le carbonate de protoxide humecté, ou lorsqu'on précipite un sel de peroxide par un carbonate alcalin en excès. Il contient 0,257 d'eau $\dot{\dot{\dot{F}}} + Aq^3$. Il paraît cependant que dans le dernier cas il retient toujours une petite quantité de

Digitized by Google

l'acide du sel précipité. Cet hydrate décrépite souvent par la calcination.

Le peroxide de fer natif et le peroxide artificiel fortement calciné sont très difficilement attaquables par les acides : il n'y a que l'acide muriatique et l'acide sulfurique concentré et bouillant qui les dissolvent bien. — L'hydrate natif se dissout facilement dans ces deux acides, et assez facilement aussi dans l'acide oxalique bouillant; mais les autres acides l'attaquent difficilement. Au contraire l'hydrate artificiel humide se dissout dans tous les acides. — L'oxalate acide de potasse dissout bien l'hydrate et même le peroxide lorsqu'il est très divisé. Acides.

Le peroxide de fer joue le rôle d'une base faible; il est un peu moins fort que l'alumine. Il ne peut pas saturer complètement les acides. — Il est composé de : Force chimique. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,6934 | — | 100 | $\dddot{Fe}$ — F |
| Oxigène. | 0,3066 | — | 44,22 | |

100 de peroxide contiennent 89,78 de protoxide, 100 de protoxide produisent 111,38 de peroxide.

On obtient cet oxide très pur en calcinant du nitrate de fer à la chaleur rouge. Préparation.

3°. L'*oxide magnétique* est d'un noir pur, opaque ; on le trouve en très grandes masses dans la nature; il a alors l'éclat métallique, mais sa poussière est noire. — Il est magnétique et même très souvent magnéti-polaire. — Il se fond sans se décomposer. — On l'obtient en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer métallique chauffé au rouge, ou en chauffant à la chaleur blanche un mélange de 0,921 d'oxide rouge en poudre, et 0,079 de limaille de fer. — Comme il a toujours une forte cohésion, il n'est attaquable que par les acides forts. Avec les acides muriatique et sulfurique il donne un mélange de sels de protoxide et de sels de peroxide; mais l'eau régale l'amène au *maximum* d'oxidation. — Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution muriatique d'oxide magnétique, il se forme un précipité noir qui conserve sa couleur à l'air et qui est très magnétique ; c'est un hydrate ; sa poussière est brune ; il devient noir par la calcination, en perdant son eau, sans Caractères. Préparation. Acides.

Digitized by Google

Composition. s'oxider. — L'oxide magnétique est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,7178 | — | 100 | $Fe^{\frac{3}{4}}$ |
| Oxigène.. | 0,2821 | — | 39,30 | |

ou de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide.. | 0,3099 | — | $1^{at}$ | $f + F$ |
| Peroxide... | 0,6901 | — | 1 | |

Caractères. 4°. L'*oxide des battitures* se forme à la surface des morceaux de fer métallique que l'on chauffe avec le contact de l'air. — Il est noir, luisant, un peu métalloïde, à structure cristalline ou grenue. — Il est très magnétique. — Il se fond à une haute température et se prend en masse lamellaire. — Lorsque l'on a cémenté dans du charbon, pendant un certain temps, une masse un peu considérable de battitures, la tranche des culots présente de la surface au centre, 1°. une couche très mince de fer métallique d'un bleu foncé ou noir, et qui est probablement aciéreux; 2°. une couche épaisse de fer métallique olivâtre, d'une couleur uniforme, et 3°. une couche nuancée d'olivâtre et de noir qui passe bientôt au noir métalloïde de l'oxide des battitures. En dissolvant la partie noire dans les acides on trouve qu'elle donne une certaine quantité d'oxide rouge; il suit de là que l'oxide des battitures n'est pas ramené à l'état de protoxide par le fer métallique. — L'acide muriatique dissout très facilement l'oxide des battitures, même à froid : la liqueur s'échauffe beaucoup et contient du peroxide de fer.

Charbon.

Composition. Selon M. Mosander, la partie des battitures qui adhère au fer métallique est composée de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,6516 | — | 100 | — | $8^{at}$ |
| Oxigène. | 0,2474 | — | 32,9 | — | 9 |

ou de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide. | 0,729 | — | $6^{at}$ | $6f + F$ |
| Peroxide.. | 0,271 | — | 1 | |

Les quantités d'oxigène contenue dans les quatre oxides de fer sont entre elles : : 24 : 27 : 32 : 36.

§ 2. — Sels.

1°. Les *sels de protoxide de fer* solubles sont d'un vert pâle. — Ils sont précipités en vert sale par les alcalins. —

Digitized by Google

L'ammoniaque redissout une partie du précipité. — Lorsqu'ils sont mêlés avec une quantité suffisante de sel ammoniac ils ne sont pas précipités immédiatement par l'ammoniaque ; mais au bout d'un certain temps, au contact de l'air, il s'y forme des précipités verts qui jaunissent. — Ils sont précipités en vert sale par les carbonates alcalins : le précipité est soluble dans les bicarbonates. — Le carbonate de chaux et la magnésie blanche ne les troublent pas, même à la température de l'ébullition. — Ils sont précipités en blanc par le phosphates et les arséniates alcalins, les précipités sont gélatineux, et verdissent à l'air.—Ils sont précipités en jaune-serin par les oxalates : le précipité est grenu et soluble dans les acides. — Ils ne sont troublés ni par les succinates ni par les benzoates. — Ils sont précipités en blanc par le prussiate jaune de potasse : le précipité bleuit à l'air ; et en bleu par le prussiate rouge. — Ils ne sont pas troublés par l'hydrogène sulfuré. — Ils sont précipités en noir par les hydro-sulfates : le précipité est le protosulfure. — L'air ou l'eau aérée les change peu à peu en sels de peroxide. — L'acide nitrique, l'acide nitreux et l'eau régale produisent le même effet presque instantanément. — Lorsqu'on traite une dissolution de protoxide de fer par l'acide nitrique, tant qu'il y reste du protoxide la liqueur est noire parce qu'elle retient en dissolution le deutoxide d'azote qui se forme ; mais dès que le fer est peroxidé elle devient limpide. — Les dissolutions de protoxide de fer sont aussi amenées au *maximum* d'oxidation par le perchlorure d'or, avec précipitation d'or métallique dont la quantité correspond à celle du protoxide de fer contenu dans le sel.

2°. Les *sels de peroxide* solubles sont bruns à l'état neutre, et d'un jaune très pâle quand ils renferment un excès d'acide. — Ils sont précipités en brun jaunâtre par les alcalis, les carbonates alcalins, les terres alcalines, la glucine et l'alumine, et par un grand nombre d'oxides métalliques. — Les précipités retiennent toujours une petite quantité d'alcali. — Le carbonate de chaux et la magnésie blanche en précipitent complètement l'oxide de fer, même à froid. — Ils sont précipités en blanc jaunâtre par les phosphates et

Digitized by Google

les arséniates alcalins. Les précipités ne changent pas de couleur à l'air. — Ils ne sont pas précipités par l'acide oxalique. — Ils sont précipités en brun par les succinates et les benzoates lorsqu'ils sont neutres. — Ils sont précipités en bleu par le prussiate jaune de potasse, et ils ne le sont pas par le prussiate rouge. — L'hydrogène sulfuré les décolore en les ramenant au *minimum* d'oxidation, et il y a dépôt de soufre. — Les hydro-sulfates y font des précipités noirs qui sont des mélanges de protosulfure et de soufre. — L'acide sulfureux les change en sels de protoxide au bout d'un certain temps à froid, et presque instantanément à la chaleur de l'ébullition. — Ils cessent d'être précipités par les alcalis et par les carbonates alcalins lorsqu'on y ajoute une substance organique soluble dans l'eau, et ayant la propriété de se décomposer entièrement à une température élevée : tels sont la gomme arabique, les solutions chaudes de gélatine et d'amidon, les acides pectique, malique, citrique ou tartrique, etc. ; mais le fer en est toujours précipité en totalité par les hydro-sulfates et par les prussiates.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

*Sulfures.* — On connaît cinq sulfures de fer définis, savoir : les sulfures $FeS^2$, $Fe^2S$, $FeS$, $Fe^2S^3$, et $FeS^3$. Les sulfures $FeS$ et $FeS^2$, qui sont les plus importans, ont la propriété de pouvoir se combiner entre eux en plusieurs proportions.

Caractères

1°. Le *protosulfure* est d'un jaune de bronze très sombre. — Sa texture est cristalline ; — il est très fragile. — Il a la vertu magnétique. — Il est très fusible et inaltérable par la chaleur la plus élevée. Il se conserve bien dans l'air sec ; mais l'air humide le fait effleurir, et le transforme peu à peu en sulfate neutre de protoxide : l'oxidation a lieu par l'air sans que l'eau soit décomposée. — Lorsqu'on le soumet au grillage, il laisse dégager beaucoup d'acide sulfureux, et il se change en sous-sulfate de peroxide ou en peroxide pur si l'on chauffe très fortement. — Les acides sulfurique et muriatique étendus le dissolvent avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré pur et sans résidu de soufre. — Il est indécom-

Digitized by Google

posable par le gaz hydrogène. — Lorsqu'on le chauffe très fortement au contact du charbon il abandonne une petite quantité de soufre qui se dégage probablement à l'état de sulfure de carbone. — Quand au contraire on le chauffe avec du soufre, il absorbe une petite quantité de ce combustible. — Il ne peut pas se combiner avec une nouvelle dose de fer par la *voie sèche*. Lorsqu'on le chauffe à 150°, avec du fer, dans un creuset brasqué, on obtient deux culots superposés qui se séparent sous le choc du marteau; l'un est semblable par l'aspect au sulfure pur, et l'autre est analogue à la fonte, demi ductile, gris de fer et à cassure lamelleuse : ce dernier contient environ 0,025 de soufre; c'est un mélange de fonte et de sulfure. Ces deux substances ne se séparent jamais complètement l'une de l'autre, et lorsqu'on ne chauffe pas assez fortement, il arrive souvent qu'on a des culots dans lesquels elles sont comme entrelacées d'une manière plus ou moins distincte; alors on aperçoit presque toujours le sulfure cristallisé en trémies pyramidales très aiguës au milieu de la masse de la fonte. Fer.

Le protosulfure et le protoxide de fer ne se décomposent pas réciproquement; mais au contraire se combinent ensemble en toute proportion par *voie sèche*. On peut obtenir, par exemple, le composé $2f + fS$ en chauffant ensemble à 60°. Protoxide de fer.

| | | |
|---|---|---|
| 1,95 | Fer métallique.. | 2at protoxide. |
| 15,64 | Battitures ..... | |
| 10,80 | Protosulfure.... | 1 protosulfure. |

Ce composé est noir, à cassure grenue un peu cristalline, très magnétique; sa raclure est gris métallique, et sa poussière est gris-noir. — Il se fond à la chaleur blanche.

Il y a lieu de croire que le peroxide de fer est ramené à l'état de protoxide par le protosulfure, avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'oxi-sulfure.

Le sulfure de fer se combine avec la litharge employée en petite quantité; mais il est totalement décomposé, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de protoxide de fer, par un excès de ce réactif. (T. Ier, p. 399.) Litharge.

Il se combine en toutes proportions avec les sulfures mé- Sulfures.

Digitized by Google

talliques indécomposables par la chaleur, et il communique de la fusibilité aux combinaisons qu'il produit. — Il se combine également avec les sulfures alcalins. On obtient aisément ces composés en réduisant des mélanges de sulfates au creuset brasqué.

Le sulfure de fer et de barium, composé de

| | |
|---|---|
| Sulfure de fer..... | 0,37 |
| Sulfure de barium. | 0,63 |

est fusible à 150°, compacte, homogène, d'un gris métallique foncé, à cassure unie ou cristalline. — L'eau le décompose.

Le sulfure de fer et de calcium, composé de

| | |
|---|---|
| Sulfure de fer... . | 0,51 |
| Sulfure de calcium. | 0,49 |

est difficilement fusible à 150°, boursouflé et d'un gris métallique peu éclatant.

Carbonates alcalins.

Le protosulfure de fer, chauffé avec 1 ou 2 p. de carbonate de potasse ou de soude, se fond à la chaleur rouge en une matière très fluide qui par le refroidissement se prend en une masse homogène noire, cristalline et très magnétique. Si l'on fait digérer cette matière dans l'eau, il se dissout du sulfure alcalin un peu sulfuré, et qui ne contient pas de sulfate; ce qui prouve que c'est le fer, et non pas le soufre, qui enlève l'oxigène à la portion d'alcali qui se transforme en sulfure. Il est probable que dans cette opération le fer n'est amené qu'au premier degré d'oxidation : la matière fondue doit donc être un composé de sulfure de fer et d'alcali, et de protoxide et d'alcali. — Lorsqu'il y a contact de charbon le sulfure de fer est décomposé par les carbonates alcalins, de telle sorte qu'il s'en sépare du fer métallique; et si l'on chauffe suffisamment, le fer se fond en un culot qui se détache aisément des scories.

| | | |
|---|---|---|
| 10g,80 | de protosulfure de fer.. | — 1at |
| 13,32 | de carbonate de soude. | — 1 |

Soumis à une température de 150° dans un creuset brasqué, ont donné un culot de fonte blanche, cristalline, mais s'aplatissant sensiblement sous le marteau avant de se rompre, et pesant 5g,3, c'est-à-dire plus des quatre cinquièmes

Digitized by Google

de la quantité de fer contenue dans le sulfure. La scorie était lamelleuse, d'un noir métalloïde un peu bronzé; elle s'était en partie infiltrée dans la brasque.

A la faveur du charbon, la baryte et la chaux décomposent le sulfure de fer en grande partie; mais comme le sulfure double qui se forme est très peu fusible, le fer métallique reste disséminé en particules à peine visibles dans ce sulfure. Baryte. Chaux.

Les silicates et les borates alcalins qui contiennent une certaine quantité d'acide, sont sans action sur le sulfure de fer; mais quand au contraire ils contiennent un certain excès de base, si on les chauffe au contact du charbon avec du sulfure de fer, une partie de cette base reste combinée avec l'acide, tandis que l'autre partie se réduit et décompose une certaine quantité de sulfure; la quantité de sulfure de fer décomposée est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que la température à laquelle on opère est plus élevée. La chaux décompose une quantité très notable de sulfure de fer, quand elle se trouve avec la silice dans une proportion telle qu'elle puisse former un silicate ou même un composé qui s'approche plus du silicate que du bisilicate. Ces considérations conduisent à une conséquence importante relativement au traitement des minerais de fer par le coke : comme ce combustible contient toujours des pyrites, on voit de suite que pour obtenir de la fonte qui contienne le moins possible de soufre, il convient de surcharger les laitiers de *castine*. Cependant il y a une limite que l'on ne peut pas dépasser, parce qu'à mesure que la proportion de la chaux augmente au-delà de celle qui constitue le bisilicate la fusibilité diminue. (*Voy.* la composition des laitiers, Sect. III.) — Les silicates et les borates de manganèse paraissent se comporter avec le sulfure de fer comme les silicates et les borates alcalins. Silicates. Borates. Conséquence importante.

Lorsqu'on chauffe du sulfure de fer avec un sulfate du même métal, il y a décomposition réciproque avec grand dégagement d'acide sulfureux; et si les deux substances sont employées en proportions convenables, le résidu ne contient ni soufre ni acide sulfurique; c'est ce qui a lieu, Sulfate de fer.



Digitized by Google

par exemple, en chauffant graduellement jusqu'à la chaleur blanche $2^{g},4$ de protosulfure de fer, 1 atome, et $13^{g},2$ de persulfate anhydre $FS^{3}$,3 atomes.

Composition. Le protosulfure de fer correspond au protoxide. Il est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer... | 0,6277 | — | 100 | $\dot{F}e$ |
| Soufre. | 0,3723 | — | 59,31 | |

Le protosulfure de fer se produit très fréquemment dans les travaux métallurgiques. Il constitue ce qu'on appelle les *mattes* ferrugineuses, et il fait partie constituante de presque toutes les autres *mattes*.

Préparation. Voie sèche. On peut le préparer, 1°. en appliquant un canon de soufre sur une barre de fer chauffée au rouge : le sulfure se forme aussitôt, fond, et la barre de fer est promptement percée ; — 2°. en chauffant du sulfate de fer anhydre avec une proportion de charbon un peu plus que suffisante pour le réduire ; — 3°. en faisant fondre dans un creuset brasqué, à la chaleur blanche, du persulfure de fer ; — 4°. en chauffant jusqu'à fusion un mélange de 0,3138 de fer métallique divisé et décapé, et 0,6862 de persulfure de fer.

Voie humide. On peut aussi obtenir le protosulfure de fer par *voie humide*, 1°. comme le fait M. Gay-Lussac, en chauffant à une très douce chaleur un mélange de 2 parties de limaille de fer et de 1 partie de fleur de soufre, imbibé d'une quantité suffisante d'eau pour en faire une pâte molle : la combinaison se fait facilement, et a lieu avec production de chaleur : elle est complète lorsque la couleur du soufre a disparu, et que toute la masse est devenue brune. Le composé qui se forme paraît être un sulfure avec eau de combinaison. Il y reste presque toujours une certaine quantité de fer non sulfuré ; aussi lorsqu'on le traite par un acide, il donne un mélange de gaz hydro-sulfuré et de gaz hydrogène. — 2°. On obtient encore le protosulfure de fer par *voie humide* lorsqu'on précipite un sel de protoxide de fer par un protosulfure alcalin. Le précipité est noir verdâtre et très léger. Il colore un peu la dissolution en vert ; mais si l'on fait chauffer, la petite quantité dissoute se dépose, et la

Digitized by Google

liqueur devient jaune. Il est un peu soluble dans l'eau pure ou chargée d'hydrogène sulfuré; mais il est insoluble dans l'eau qui contient une petite quantité d'un sulfure alcalin. Les acides les plus faibles le dissolvent très facilement, même à froid.

2°. *Sulfure* $\overset{\prime\prime}{Fe}$. — Lorsque l'on verse goutte à goutte un sel de peroxide de fer dans une dissolution de protosulfure alcalin, le précipité noir qui se forme est le sulfure $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$, qui correspond au peroxide. — Il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. — Quand on le chauffe en vase clos il se dessèche, puis il se fond en laissant dégager une certaine quantité de soufre; mais le sulfure fondu en contient plus que le protosulfure. Caractères.

3°. Le *persulfure de fer* est très commun dans la nature. Il est d'un jaune de laiton éclatant, fragile, à cassure lamelleuse, non magnétique. — Il cristallise en cubes. — Sa p. s. est 4,5. — Il est très aisément fusible; mais en se fondant il abandonne une certaine quantité de soufre, sans pourtant se changer en protosulfure. — L'air humide ne l'altère pas à beaucoup près aussi promptement que le protosulfure. — Lorsqu'on le soumet au grillage il s'enflamme, et il s'en dégage du soufre et de l'acide sulfureux. — Il est inattaquable par les acides sulfurique et muriatique. L'acide nitrique l'attaque, mais beaucoup moins vivement que le protosulfure. Il se dissout rapidement dans l'eau régale. — A l'aide de la chaleur le gaz hydrogène le transforme en sulfure magnétique $FS^2, +6FS$. — Chauffé avec du charbon il donne du sulfure de carbone, et il se change en protosulfure. — Il contient deux fois autant de soufre que le protosulfure, et il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer... | 0,4574 | — | 100 | $\overset{\prime\prime}{Fe}$ |
| Soufre. | 0,5426 | — | 118,62 | |

100 de persulfure contiennent 72,67 de protosulfure; 100 de protosulfure produisent 137,23 de persulfure.

On peut, selon M. Berzelius, préparer le persulfure de fer, 1°. en chauffant un peu au-dessous de la chaleur rouge du Préparation.



Digitized by Google

protosulfure avec un excès de soufre; — 2°. en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré sur de l'oxide ou sur de l'hydrate de fer natif ou artificiel, chauffé à une température intermédiaire entre 100° et la chaleur rouge : au commencement l'action est vive, il se dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène pur; mais ensuite il ne se dégage plus que de l'hydrogène sulfuré mêlé d'hydrogène, d'où il suit qu'il se forme d'abord du protosulfure qui enlève une nouvelle dose de soufre à l'hydrogène sulfuré. Le sulfure obtenu conserve la forme de l'oxide; il est vert tirant un peu sur le jaune. Si l'on arrête l'opération avant que la sulfuration soit complète, on a un mélange de sulfure $\dddot{Fe}$, et de sulfure $\dot{Fe}$. Ce mélange exposé à l'air augmente considérablement de volume en peu de temps et se convertit en sulfate de fer capillaire mêlé de sulfure $\dot{Fe}$.

Le protosulfure et le persulfure de fer paraissent pouvoir se combiner entre eux en plusieurs proportions. (Voy. *Pyrites magnétiques.*) Selon M. Stromeyer, lorsque l'on chauffe à la chaleur blanche du fer en limaille avec un excès de soufre on obtient un composé qui ressemble au protosulfure, mais qui laisse un dépôt de soufre lorsqu'on le fait dissoudre dans les acides, et qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,5985 | — | 100 |
| Soufre.. | 0,4015 | — | 67 |

C'est probablement le sulfure magnétique $\ddot{Fe} + 6\dot{Fe}$.

Préparation. 4°. Selon M. Arfwedson, en réduisant le protosulfate de fer neutre anhydre par le gaz hydrogène sulfuré, il se dégage

Composition. de l'acide sulfureux, et l'on obtient le sulfure $\acute{Fe}$ composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,7713 | — | 100 |
| Soufre.. | 0,2287 | — | 29,65 |

Caractères. Ce sulfure est pulvérulent, gris-noir; il prend l'éclat métallique par le frottement. — En se dissolvant dans les acides il donne 3 volumes de gaz hydrogène pour 1 d'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

5°. En réduisant le sulfate de fer par le gaz hydrogène il se dégage aussi de l'acide sulfureux, et il se forme un sulfure qui a le même aspect que le précédent, mais qui contient : Préparation.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,931 | — | 100 | — | $8^{at}$ | $Fe^8S$ |
| Soufre. | 0,069 | — | 7,422 | — | 1 | |

En se dissolvant dans les acides il laisse dégager 7 volumes de gaz hydrogène pour 1 volume de gaz hydrogène sulfuré. Préparation.

Le soufre rend le fer cassant à chaud : 0,0004 de ce combustible suffisent pour lui communiquer ce défaut.

*Sulfates.* — Le protoxide et le peroxide de fer se combinent avec l'acide sulfurique en plusieurs proportions. — Tous les sulfates de fer sont décomposables par une chaleur blanche soutenue, et réductibles en sulfures par le charbon.

1°. Le *protosulfate de fer neutre* est d'un vert très pâle, — soluble dans 2 ½ d'eau f. et les ¼ de son poids d'eau b. — Il cristallise par refroidissement en gros prismes obliques rhomboïdaux dont les angles sont de 80° ½ et 99° ½. — L'alcool ne le dissout pas ; mais il le décolore en lui enlevant son eau de cristallisation. — Lorsqu'on le chauffe en vase clos il se fond d'abord dans son eau de cristallisation ; puis il perd cette eau, et devient d'un blanc jaunâtre ; après quoi, si l'on chauffe à une chaleur blanche soutenue, il se décompose en donnant d'abord du gaz sulfureux, puis un mélange de ce gaz, de gaz oxigène et d'acide sulfurique, et il reste du peroxide de fer pur. — Le peroxide de fer ainsi obtenu porte le nom de *colchotar*. On l'emploie pour polir les glaces, etc. : pour qu'il remplisse bien son objet il importe qu'il n'ait pas été trop fortement chauffé, et qu'il retienne quelques centièmes d'acide sulfurique. Pour le préparer M. Faraday conseille de calciner un mélange de 1 p. de sulfate de fer anhydre et de 2 à 3 p. de sel marin, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs, et de laver à grande eau. Caractères.

Le protosulfate de fer, soit à l'état solide, soit en dissolution, s'altère promptement à l'air en absorbant l'oxigène. Dans les dissolutions il se fait un dépôt jaunâtre de sous-sulfate de peroxide, et il reste dans la liqueur un sulfate acide.

Digitized by Google

Acide sulfurique. Quand on traite du protosulfate pulvérisé par de l'acide sulfurique à 66°, il devient blanc et anhydre, et la liqueur prend une belle couleur pourpre qu'elle doit à une certaine quantité de sel dissous. L'addition de l'eau décolore cette liqueur sans la troubler; mais si on la fait bouillir au contact de l'air ou si l'on y ajoute un corps oxigénant elle se décolore en laissant déposer un persulfate anhydre composé de 1 atome de base et de 3 atomes d'acide.

Composition. Le protosulfate de fer cristallisé est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acide sulfurique... | 0,2543 | — | 0,4671 | $FS^3$ |
| Protoxide de fer... | 0,2901 | — | 0,5329 | |
| Eau..... | 0,4556 | | | |
| Il contient.... | 0,3800 | d'acide sulfur. à 66°. | | |

Préparation. On le prépare en grand soit en faisant dissoudre du fer dans de l'acide sulfurique, soit en faisant effleurir à l'air des matières pyriteuses. — Quand on emploie le fer métallique, il faut se servir d'acide sulfurique à 1,25 de densité, afin qu'il ne se forme pas de sel anhydre. Le gaz hydrogène qui se dégage pour obtenir $100^k$ de sel équivaut par son pouvoir calorifique à $13^k$ de charbon.

Sulfates métalliques. Le *proto-sulfate de fer* forme des sels doubles cristallisables avec un grand nombre d'autres sulfates. Il est isomorphe avec les sulfates de cobalt, de nickel, de cuivre et de zinc, et il se combine avec ces sels en toutes proportions.

Caractères. 2° Le *persulfate neutre* $FS^3$ est jaunâtre. — Il est très soluble dans l'eau, incristallisable, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'acide sulfurique à 66°. — Sa saveur est acide, amère et astringente. — Lorsqu'on le dissout dans de l'acide sulfurique étendu il peut donner des cristaux incolores de sulfate acide. — La chaleur le rend d'abord anhydre, puis le décompose complètement en en dégageant de l'acide sulfurique anhydre mêlé d'une petite quantité de gaz oxigène et d'acide sulfureux. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer. | 0,394 | — | 100 | — $1^{at}$ | $FS^1$ |
| Acide sulfurique. | 0,606 | — | 153,67 | — 3 | |

Préparation. On l'obtient, 1°. en dissolvant du protosulfate cristallisé dans de l'acide sulfurique à 66°, et faisant bouillir avec le

contact de l'air; 2°. en traitant un sous-sel de peroxide ou du peroxide très divisé par de l'acide sulfurique concentré et bouillant, etc.

3°. *Sulfate* $FS^3$. — En grillant le *protosulfate* de fer à une température ménagée, ou en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique et évaporant à sec, on le convertit en un persulfate composé de : Préparation. Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer. | 0,494 | — | 100 | — | 1 at | $FS^3$ |
| Acide sulfurique. | 0,506 | — | 202,44 | — | 2 | |

On le prépare en grand par le grillage pour en extraire l'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen. Usages.

4°. *Sulfate* FS. — Lorsqu'on fait digérer le sulfate précédent dans de l'eau, il se change en deux autres sels, savoir : le sel neutre $FS^3$ qui se dissout, et le sous-sel FS, insoluble. Ce dernier est pulvérulent; et ressemble à de l'ocre jaune. — Il est soluble dans les acides forts. — Il est composé de : Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. | 0,661 | — | 100 | — | 1 at | FS |
| Acide sulfurique. | 0,339 | — | 51,22 | — | 1 | |

5°. *Sulfate* $F^2S$. — Quand on précipite une dissolution de persulfate neutre par un alcali sans excès, il se fait un précipité jaune-brun de sous-sulfate $F^2S$ composé de :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. | 0,796 | — | 100 | — | 2 at | $F^2S$ |
| Acide sulfurique. | 0,204 | — | 25,61 | — | 1 | |

et qui contient en outre 6 atomes d'eau de cristallisation.

5°. *Sulfo-hydrate* FS + 2FAq. — M. Soubeiran a fait voir que lorsqu'on verse du carbonate de potasse ou de soude par doses successives dans une dissolution de persulfate de fer, il se fait d'abord un précipité de carbonate de fer qui par l'agitation se redissout avec effervescence, parce qu'il se produit un sous-sulfate double de fer et d'alcali analogue à l'alun aluminé; que la dissolution de ce sous-sulfate, qui est d'un rouge foncé, se décompose spontanément, et laisse déposer le sous-sulfate de fer FS + Aq; que si, avant qu'elle se trouble, l'on y verse une nou-

Digitized by Google

velle quantité de carbonate alcalin, il s'en précipite un sulfo-hydrate FS+2 FAq, composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide de fer..... | 0,50 |
| Acide sulfurique.. | 0,11 |
| Eau..... | 0,30 |

et qu'enfin un excès de carbonate change ce sel en hydrate pur.

6°. *Sulfates doubles.* — Le persulfate neutre de fer est isomorphe avec le sulfate neutre d'alumine, et il donne avec le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque des sels doubles incolores, et qui cristallisent en octaèdres réguliers comme l'alun. — Il peut aussi se combiner avec le protosulfate : il y a des couperoses vertes qui en contiennent, et qui ont, à cause de cela, des usages particuliers dans les arts.

Caractères.

*Hyposulfates.* — L'*hyposulfate de protoxide* cristallise en prismes quadrangulaires obliques qui ne sont ni efflorescens ni déliquescens, et qui se suroxident promptement à l'air. Ils contiennent 0,30 d'eau.

L'*hyposulfate de peroxide* préparé, en traitant l'hydrate humide par l'acide hyposulfurique, est pulvérulent, et presque insoluble dans cet acide. Il est composé de :

| | |
|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,6999 |
| Acide hyposulfurique.. | 0,0825 |
| Eau..... | 0,2170 |

*Sulfites.* — Le *sulfite de protoxide* est soluble. — Le *sulfite de peroxide* peut exister en dissolutions étendues ; mais il se décompose spontanément et rapidement lorsqu'on le fait bouillir, en se changeant probablement en sulfate de protoxide.

*Hyposulfite.* — L'*hyposulfite de protoxide* est soluble : il se change à l'air d'abord en sulfite avec dépôt rouge, puis en sulfate. — Il se forme, quand on fait digérer, du sulfite avec du soufre, ou quand on dissout du fer ou de l'hydro-sulfate de fer dans l'acide sulfureux.

*Séléniures.* — Les *séléniures de fer* ont beaucoup d'analogie avec les sulfures, mais ils ont été peu étudiés. Le

Digitized by Google

protosélénure est soluble dans les acides avec dégagement d'hydrogène sélénié.

*Sélénites.* — Le *sélénite de protoxide* obtenu par double décomposition est incolore, et insoluble dans l'eau. — Lorsqu'on le traite par l'acide muriatique il se forme une solution de peroxide de fer, et l'acide sélénieux se réduit.

Le *sélénite de peroxide* obtenu par double décomposition est pulvérulent, blanc, et devient jaunâtre en se desséchant. — Il se dissout dans l'acide sélénieux, et donne des cristaux irréguliers, couleur pistache, de *bisélénite*.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés et azotés.*

*Phosphures.* — Tous les *phosphures de fer* qui contiennent un excès de phosphore paraissent être amenés par une forte chaleur à l'état de phosphure $Fe^2P$, composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,776 | — | 100 | $Fe^2P$ |
| Phosphore.. | 0,22. | — | 28,92 | |

Ce phosphure est d'un gris-blanc éclatant, grenu, à grains cristallins, extrêmement fragile, non magnétique, beaucoup plus fusible que le fer, mais un peu moins fusible que le cuivre. — Par le grillage il se change en sous-phosphate de peroxide. — Il est inattaquable par les acides sulfurique et muriatique; mais il se dissout facilement dans l'eau régale. Caractères.
— On l'obtient, 1°. en réduisant le phosphate de fer par le charbon; — 2°. en chauffant dans un creuset brasqué, à 150° p. 1 p. d'oxide de fer avec 2 à 3 p. d'un mélange composé de 0,50 de phosphate de chaux, 0,25 de quarz et 0,25 de borax fondu. Composition.

Il ne faut qu'une très petite quantité de phosphore pour rendre le fer cassant à froid. Selon M. Karsten, le fer qui contient plus de 0,006 de phosphore est cassant à froid : 0,005 diminuent déjà sa ténacité; mais lorsqu'il en contient moins de 0,0038 il peut être assimilé au fer de première qualité. La présence de ce combustible diminue aussi la ténacité de la fonte; mais lorsqu'il n'est qu'en faible propor-

Digitized by Google

tion on croit qu'il la rend plus propre à confectionner des objets de moulerie.

Caractères. *Phosphates.* — Le *protophosphate de fer* obtenu par double décomposition forme une gelée volumineuse et blanche; mais par le contact de l'air ou de l'eau aérée il passe promptement au gris de lin, puis au bleu verdâtre; et si on le chauffe au contact de l'air il devient d'un jaune de rouille en se transformant en phosphate de peroxide. — Lorsqu'on le chauffe dans un creuset brasqué il se fond d'abord en une masse grise, opaque et lamelleuse; puis à une température plus élevée il se réduit en phosphure $Fe^2P$, et il abandonne le tiers du phosphore qu'il contenait. — Le protophosphate humide et récent se dissout très aisément dans tous les acides, même dans l'acide acétique; le phosphate fondu ne se dissout que dans les acides forts. — Lorsque le phosphate est dissous il est précipité sans altération par les alcalis, les carbonates et les hydro-sulfates employés sans excès; mais il est dissous par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, et décomposé en partie par les alcalis, et en totalité par les hydro-sulfates employés en excès: le prussiate de potasse en précipite tout l'oxide de fer. — Indépendamment de l'eau, il est composé de :

Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer.... | 0,596 | — | 100 | — | $3^{at}$ | $F^3P^2$ |
| Acide phosphorique.. | 0,404 | — | 67,95 | — | 2 | |

Il y a plusieurs protophosphates de fer dans la nature. (*Voy.* Sect. II.)

Le *phosphate de peroxide* obtenu par double décomposition est gélatineux et d'un blanc jaunâtre. Desséché, il retient 0,08 à 0,09 d'eau. — Il se fond au blanc naissant sans se décomposer, et se prend par le refroidissement en une masse brune. — Il est soluble dans les acides forts, peu soluble cependant dans l'acide nitrique, absolument insoluble dans l'acide acétique, même lorsqu'il est récent et humide. — Il n'est qu'incomplètement décomposé par les carbonates alcalins et par les alcalis caustiques, même par *voie sèche;* complètement décomposé par les hydro-sulfates alcalins, soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate

d'ammoniaque qu'il colore en rouge. — Lorsqu'on le chauffe dans un creuset brasqué il se change d'abord en phosphate de protoxide et perd le quart de l'acide phosphorique qu'il contient; et il se réduit ensuite en phosphure, et perd un autre quart d'acide phosphorique. — Il est composé de Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,533 | — | 100 | — | $1^{at}$ | $F^3P^5$ |
| Acide phosphorique. | 0,467 | — | 87,61 | — | 1 | |

*Arséniures.* — L'*arséniure de fer* saturé d'arsenic à 150° est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,59 | — | 100 | $Fe^2A$ |
| Arsenic. | 0,41 | — | 69,39 | |

Il est d'un gris de fer, très fragile, à cassure lamelleuse, à grandes lames très éclatantes. — Il n'est pas magnétique. — Il est très fusible. — Par le grillage il se transforme en sous-arséniate de peroxide, avec dégagement d'acide arsénieux. — Il est inattaquable par les acides sulfurique et muriatique, facilement attaqué par l'acide nitrique, et soluble dans l'eau régale, qui le transforme en arséniate de peroxide. Caractères.

— Lorsqu'on chauffe du fer avec de l'arsenic il devient très cassant à froid, parce qu'il ne faut qu'une très petite quantité de ce combustible pour altéter sa malléabilité; mais on ne peut pas, par ce moyen, obtenir un véritable arséniure : la plus grande partie de l'arsenic se volatilise avant que la combinaison ait pu avoir lieu. On ne réussit pas mieux en employant un mélange d'acide arsénieux et de charbon; mais en chauffant graduellement jusqu'à la chaleur blanche 100 de battitures de fer en poudre, 50 d'acide arsénieux, 50 de carbonate de soude et 20 d'amidon, on obtient 100 d'arséniure qui, fondu de nouveau avec de l'acide arsénieux, du carbonate de soude et de l'amidon, absorbe 25 d'arsenic. Enfin en chauffant une troisième fois cet arséniure avec le même mélange, il prend encore 15 d'arsenic; il s'en trouve alors saturé, et il en contient un peu plus de 1 atome pour 2 atomes de fer. Cet arséniure est un peu bulleux, grenu et facilement pulvérisable. Préparation.

Lorsqu'on fait fondre à la plus haute température l'arsé- Fer métallique.

Digitized by Google

niure $F^2A$ ou le phosphure $F^2P$ avec un excès de fer quelconque, on obtient un culot homogène d'autant plus cassant qu'il contient plus d'arséniure ou de phosphure. L'arséniure et le phosphure diffèrent donc beaucoup en cela du sulfure, qui, dans les mêmes circonstances, se sépare pour la plus grande partie de la fonte.

Sulfure. *Arsénio-sulfure.* — Il existe parmi les minéraux un composé d'arséniure et de sulfure de fer. L'arséniure et le sulfure de fer qui contiennent la proportion *minimum* d'arsenic et de soufre se combinent par *voie sèche*, dans toutes sortes de rapports; mais quand ils renferment un excès de soufre et d'arsenic, et qu'on les fait fondre ensemble, il se dégage de l'arsenic et du sulfure d'arsenic, et il reste du sulfure de fer FeS qui ne retient que très peu d'arsenic.

*Arséniates.* — Les *arséniates de fer* ont la plus grande analogie avec les phosphates; ils en diffèrent en ce qu'ils sont beaucoup plus facilement réductibles par les combustibles. — Quand, après les avoir dissous dans un acide, on les précipite par un sulfure alcalin employé en excès, il se forme du sulfure de fer qui se dépose, et du sulfure d'arsenic qui reste dissous dans la liqueur.

Caractères. Le *protoarséniate* obtenu par double décomposition est gélatineux et blanc; mais il jaunit promptement à l'air, en passant par la couleur verte grisâtre. — Il est très soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. — Lorsqu'on le chauffe en vase clos il se transforme en arsénite de peroxide, et il se dégage de l'acide arsénieux. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer.. | 0,477 | — | 100 | — | 3at | $F^2A^5$ |
| Acide arséniqne.. | 0,523 | — | 109,6 | — | 2 | |

Caractères. L'*arséniate de peroxide* obtenu par double décomposition est gélatineux et d'un blanc jaunâtre. Desséché, il est pulvérulent, et il contient environ 0,32 d'eau. — Lorsqu'on le calcine il devient d'un vert sale. Il se fond avec la plus grande facilité. — Il est si réductible que le contact des gaz combustibles d'un foyer suffit pour en dégager des vapeurs arsenicales. — Il est très soluble dans les acides forts,

Digitized by Google

peu soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique, — soluble dans l'ammoniaque, qu'il colore en rouge. — Il est composé de :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer... | 0,404 | — | 100 | — | 1$^{er}$ | $P^3A^5$ |
| Acide arsénique... | 0,596 | — | 147,50 | — | 1 | |

il renferme 0,28 de fer, et 0,39 d'arsenic métallique.

Il y a dans la nature une combinaison d'arséniate et de sulfate de peroxide de fer. (Voy. *Minéraux*.)

*Azoture.* — Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec sur du fer chauffé au rouge, son poids augmente de 0,07 à 0,115, selon M. Despretz; il devient alors blanc, cassant, et même friable; moins altérable par l'air et par l'eau que le fer ordinaire; mais il conserve sa facile solubilité dans les acides. Il est magnétique. Sa ductilité n'est plus que de 5,0. Lorsqu'on le fait chauffer dans un courant de gaz hydrogène il perd environ 0,07 de son poids, et il se dégage de l'ammoniaque. Traité par l'acide sulfurique étendu, il laisse dégager de l'azote et une quantité moindre d'hydrogène que n'en donnerait le fer qu'il contient, et il se forme de l'ammoniaque. Caractères.

*Nitrates.* — Le *protonitrate* de fer est très peu permanent; il se change en pernitrate par le contact de l'air, ou lorsqu'on le chauffe; alors il se fait un dépôt brun de sous-nitrate de peroxide, et il reste un sel acide dans la liqueur. Caractères.

Le *pernitrate* est peu coloré quand il contient un excès d'acide, et rouge-brun quand il est saturé d'oxide. Il est incristallisable; mais il se prend quelquefois en gelée. Il se décompose en partie par l'évaporation, et en totalité lorsqu'on le chauffe au rouge. — On peut l'obtenir en traitant du fer métallique ou du fer carbonaté par de l'acide nitrique en excès à chaud, ou en dissolvant de l'hydrate de peroxide dans cet acide.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés.*

*Chlorures.* — 1°. Le *protochlorure* anhydre est incolore, Caractères.

Digitized by Google

d'un jaune de miel et lamelleux. — Il est très fusible. — Il se sublime à la chaleur rouge, et ses vapeurs se condensent en petites paillettes cristallines incolores. — Par le grillage il se change en peroxide, avec dégagement de chlore, en passant probablement d'abord à l'état de perchlorure mêlé de peroxide. — A la chaleur rouge la vapeur d'eau le décompose et le transforme en oxide magnétique avec dégagement d'acide hydro-chlorique et d'hydrogène. — A la même température l'air mêlé de vapeurs d'eau le change en peroxide cristallin, avec dégagement de chlore et d'acide hydro-chlorique. — Il absorbe le chlore, qui l'amène à l'état de perchlorure.—Il absorbe le gaz ammoniac à froid, et il l'abandonne par la chaleur.

Il est déliquescent, plus soluble à chaud qu'à froid, et susceptible de cristalliser par refroidissement. — Les cristaux sont d'un vert pâle, et contiennent de l'eau combinée; ils sont solubles dans l'alcool. — Le contact de l'air, l'acide nitrique et l'eau régale le font devenir rouge. — Le chlorure d'or le change en perchlorure avec précipitation d'or. — Lorsqu'on calcine en vase clos le chlorure hydreux il se dégage de l'eau, de l'acide hydro-chlorique, des chlorures, et il reste un oxi-chlorure cristallin d'un vert foncé. — Lorsqu'on le mêle avec de l'hydro-chlorate d'ammoniaque, il se forme un composé double qui cristallise en rhomboïdes d'un rouge foncé, et qui est volatil.

Composition. Le protochlorure anhydre est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,434 | — | 100 | $FeCl^2$ |
| Chlore.. | 0,566 | — | 130,11 | |

Préparation. On l'obtient pur en faisant passer de l'acide hydro-chlorique sec sur du fer métallique, ou en chauffant en vases clos, à une chaleur modérée, de l'oxide de fer avec deux à trois fois son poids de sel ammoniac.

Caractères. 2°. Le *perchlorure* est d'un brun-rouge et doué d'un léger éclat métallique. — Il est plus volatil que le protochlorure. Ses vapeurs se condensent en paillettes transparentes et très éclatantes. — Il se comporte avec l'air et l'eau en vapeur comme le protochlorure. — Il est très déliquescent, soluble

Digitized by Google

dans l'alcool et dans l'éther; il colore ces liquides en rouge jaunâtre. — Lorsque l'on évapore sa dissolution liquide à sec et qu'on chauffe le résidu en vase clos il se dégage de l'eau et de l'acide hydro-chlorique; puis il se sublime du perchlorure et il reste du peroxide ou un oxi-chloride. — L'argent métallique très divisé le change en protochlorure. — Quand on le mêle avec dix-huit fois son poids de sel ammoniac il se forme un composé qui se sublime en totalité. — Le perchlorure de fer correspond au peroxide, et il est composé de : Sel ammoniac.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer.... | 0,340 | — | 100 | $FeCl^3$ |
| Chlore.. | 0,660 | — | 195,61 | |

Quand on chauffe un chlorure de fer avec de l'argile il est décomposé par l'eau de combinaison que contient l'argile, et celle-ci reste mêlée de peroxide de fer. Argile.

*Brômures.* — Le *protobrômure* est volatil à la chaleur rouge, et se condense sous forme de petites écailles d'un jaune d'or. — Il est très soluble, et se régénère par l'évaporation à sec; il contient : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,2575 | — | 100 | $FeBr^3$ |
| Brôme.. | 0,7425 | — | 292,23 | |

En évaporant la dissolution à sec au contact de l'air et reprenant par l'eau, ce liquide dissout du *perbrômure* qui est d'un rouge orangé, déliquescent, et soluble dans l'alcool. — On prépare le protobrôme en faisant chauffer doucement du fer bien décapé avec du brôme auquel on ajoute vingt fois son poids d'eau. Préparation.

*Iodure.* — Le *protoiodure* est brun, fusible au rouge et volatil; soluble dans l'eau, qu'il colore en vert. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Fer.. | 0,1812 | — | 100 | $FeI^3$ |
| Iode. | 0,8188 | — | 451,75 | |

*Fluorures.* — 1°. Le *protofluorure* préparé en faisant dissoudre du fer dans l'acide fluorique cristallise en tables carrées incolores. — Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. — La chaleur le décompose avec dégagement d'eau et d'acide fluorique. Caractères.

Digitized by Google

2°. Le *perfluorure* est très souluble. Sa dissolution est incolore; mais elle fournit par évaporation des cristaux d'un rouge de chair tendre.

ARTICLE VI. — *Composés borés et silicés.*

*Borure.*—Suivant M. Lassaigne, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur du borate de fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine il se produit un borure qui contient 0,2257 de bore, c'est-à-dire environ 1 atome de chaque élément; mais ce résultat est contesté : M. Arfwedson dit qu'on n'obtient que du fer et de l'acide borique.

*Borates.* — Le *borax* donne avec les sels de protoxide de fer des précipités de protoborate dont l'eau peut séparer la plus grande partie de l'acide, et avec les sels de peroxide des précipités pulvérulens d'un jaune pâle de perborate.

Caractères. Les *borates de fer* sont en général très fusibles. (*Voy.* T. I, p. 479.) —Ils sont complètement réductibles par le charbon : l'acide borique se volatilise pour la plus grande partie pendant l'opération; une autre partie forme une scorie fondue qui ne retient pas d'oxide de fer, et enfin selon Descotils et Gmelin, il s'en réduit quelquefois une petite quantité, et alors le fer retient un peu de bore.

*Siliciures.* — Les fontes qui sont produites dans les hauts-fourneaux alimentés par le coke renferment plusieurs centièmes de silicium. (Voy. *Produits d'arts.*) Les fontes obtenues avec le charbon de bois, à une température moins élevée, en contiennent toujours aussi une petite quantité; mais jusqu'ici l'on n'a pas préparé de combinaison de silicium et de fer exemptes de carbone. Le silicium ne nuit pas à la qualité des fontes, au contraire il paraît qu'il les rend plus propres à être confectionnées en objets de moulerie. Il est converti en totalité en silice dans l'opération de l'affinage; en sorte que le fer et l'acier du commerce n'en contiennent pas sensiblement. Les fontes, dans

Digitized by Google

lesquelles il y a du silicium, sont très facilement attaquables par les acides.

*Silicates.* (*Voy.* T. I, p. 444.)

### ARTICLE VII. — *Composés carbonés.*

*Carbures.* — Nous avons déjà parlé de l'acier et de la fonte, qui sont des combinaisons de fer et de carbone en proportions diverses, mais dans lesquelles le fer domine beaucoup. Nous avons encore à dire un mot de quelques autres carbures qui contiennent une plus grande quantité de carbone.

Lorsqu'on chauffe en vase clos, à la chaleur blanche, du bleu de Prusse ou cyanure de potassium et de fer, ou un sel de fer à acide organique, on obtient des poudres noires que M. Berzelius regarde comme des carbures; mais d'autres chimistes, et entre autres M. Robiquet, considérant que ces poudres sont très magnétiques, que l'air humide les convertit en rouille, et que les acides en séparent le fer très aisément, pensent que ce ne sont que des mélanges de charbon et de fer un peu carburé.

En chauffant à 150°, dans un creuset brasqué préalablement rougi pour chasser l'eau de la brasque, du cyanure de potassium et de fer calciné en vase clos, on obtient une masse de même volume que la matière employée, friable, et composée d'une multitude de petites grenailles magnétiques d'un gris de fer; solubles dans l'acide muriatique, avec dégagement d'hydrogène et dépôt de charbon; ce doit être du fer très carburé, mais il paraît qu'une partie du charbon produit par le cyanure reste simplement mélangé avec les grenailles. Tout le potassium est converti en carbonate de potasse par l'air qui pénètre à travers les pores des creusets, et reste infiltré dans la brasque.

M. Faraday a fait chauffer de l'acier avec de la poussière de charbon, puis il a refondu la même matière dans un creuset brasqué, en la tenant exposée à la plus haute température des fourneaux d'essais. Il a obtenu un culot recouvert de plombagine; en chauffant encore une fois ce culot pendant long-temps et de la même manière, il est parvenu à



Digitized by Google

le convertir en totalité en plombagine. Celle-ci était brillante, molle, tachant le papier, infusible. M. Faraday n'a pas examiné quelle était sa composition.

On a cru pendant long-temps que la plombagine native et la plombagine écailleuse qui se produit dans les hauts-fourneaux au commencement des fondages, ou quand on les charge peu de minerai, étaient des carbures contenant seulement 0,04 à 0,05 de fer; mais M. Bouesnel a fait voir que la plombagine des fourneaux ne contient point de fer, et il est certain maintenant que ces deux sortes de plombagine ne sont que du carbone pur.

Voici quelle serait la composition de quelques carbures en proportions définies.

| | $FeC^3$ | $FeC^2$ | $FeC$ | $Fe^2C$ | $Fe^4C$ | $Fe^6C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,600 — | 0,690 — | 0,819 — | 0,899 — | 0,947 — | 0,9643 |
| Carbone. | 0,400 — | 0,310 — | 0,183 — | 0,101 — | 0,053 — | 0,0357 |

*Carbonates.* — On ne connaît aucun moyen de préparer le *carbonate de fer anhydre;* mais ce composé est fort commun dans la nature. (Voyez *Minéraux.*)

Quand on ajoute un carbonate alcalin à une dissolution d'un sel de protoxide de fer, il se fait un précipité blanc qui verdit promptement, et jaunit ensuite à l'air en absorbant de l'oxigène. Ce précipité blanc est soluble dans le sel ammoniac. Quand le précipité est devenu tout-à-fait brun-jaune, on lui donne le nom de *safran de mars apéritif.* C'est alors, d'après M. Soubeiran, un mélange d'hydrate $\dot{\dot{\dot{F}}}Aq^3$, et de carbonate de peroxide $\dot{\dot{\dot{F}}}Ca^4$, dans lequel la proportion du carbonate devient de plus en plus petite.

Les carbonates alcalins en excès forment dans les dissolutions de sels de peroxide de fer des précipités jaunes-bruns qui ne contiennent pas d'acide carbonique; ils renferment 0,28 à 0,29 d'eau, et retiennent une petite quantité de l'acide du sel précipité. Le dépôt ocreux qui se forme dans les eaux minérales est de même nature, et contient quelques centièmes d'acide phosphorique. Mais, selon M. Soubeiran, dans le premier moment les carbonates alcalins donnent des précipités qui sont le carbonate de fer $\dot{\dot{F}}Ca^4$, et ce

Digitized by Google

carbonate se transforme spontanément et immédiatement en hydrate $\dddot{F}e\ Aq^3$, avec dégagement de l'acide carbonique.

*Oxalates.* — L'*oxalate de protoxide de fer* est pulvérulent, d'un très beau jaune-serin, inaltérable à l'air, — insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts, et un peu soluble dans l'acide oxalique, avec lequel il forme un sel acide cristallisable en grains verts. — Par calcination en vases clos il donne 0,49 de fer métallique très pur et pyrophorique.

L'*oxalate de peroxide* est très soluble. — Les dissolutions étendues sont jaunes ; les dissolutions concentrées sont vert-bouteille foncé. On peut par évaporation à une douce chaleur rapprocher beaucoup les dissolutions sans altérer le sel ; mais si l'on évapore à l'ébullition, ou si l'on dessèche fortement le résidu, il se change pour la plus grande partie en oxalate de protoxide d'un jaune-serin, avec dégagement d'acide carbonique. — M. Dobmeiner a reconnu que les dissolutions ne s'altèrent pas dans l'obscurité, même à la chaleur de l'ébullition, mais qu'elles se changent promptement en oxalate de protoxide cristallin sous l'influence de la lumière, même à froid. — L'oxalate de peroxide est soluble sans altération dans l'alcool. — On peut l'obtenir en traitant directement de l'hydrate de peroxide, même natif, par l'acide oxalique. — Il forme avec l'oxalate d'ammoniaque un sel double cristallisable en beaux cristaux vert-pomme. Caractères.

*Acétates.* — L'*acétate de protoxide de fer* cristallise en petits prismes. Il se suroxide promptement à l'air. — On le prépare ordinairement en décomposant le sulfate de fer par l'acétate de plomb. Préparation.

L'*acétate de peroxide* est rouge, incristallisable ; il se prend en gelée par l'évaporation, et il se décompose totalement par la dessiccation à 100°. — On le prépare en exposant à l'air des copeaux de fer arrosés de vinaigre.

*Succinates.* — Le *succinate de protoxide* est brun, soluble et cristallisable.

Le *succinate de peroxide* est d'un rouge brunâtre, flo-



Digitized by Google

conneux, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. L'eau ch. le transforme en partie en sel acide qui se dissout et en sous-sel insoluble.

ARTICLE VIII. — *Composés carbo-azotés.*

Préparation. *Bleu de Prusse.* — On obtient du bleu de Prusse de deux manières : 1°. en précipitant un sel de peroxide par le prussiate de potasse ferrugineux (cyanure de potassium et de fer), et 2°. en précipitant par le même réactif un sel de protoxide de fer, agitant le dépôt au contact de l'air, et le lavant à grande eau. Les deux composés ont le même aspect, mais ne sont pas de même nature.

Caractères. 1°. Le *premier bleu de Prusse* est d'un bleu intense, surtout celui que l'on obtient avec le nitrate. Il est très léger, très divisé, et à cause de cela difficile à filtrer. — Il commence à se décomposer à 300°. Chauffé en vase clos il donne de l'eau, de l'hydro-cyanate et du carbonate d'ammoniaque, et il reste dans la cornue une poudre noire que les uns considèrent comme un carbure de fer, et les autres comme un simple mélange de fer et de charbon. — Par le grillage le bleu de Prusse s'enflamme comme un pyrophore, et se change en peroxide, en laissant dégager de l'hydro-cyanate et du carbonate d'ammoniaque. —

Acides. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides faibles. L'acide sulfurique concentré le fait devenir blanc sans l'altérer. — L'acide muriatique concentré le décompose au bout de quelques heures, et le change en peroxide qui se dissout, et en hydro-cyanate acide de protoxide, blanc, et insoluble dans l'acide muriatique concentré. — L'acide hydro-sulfurique lui fait éprouver la même décomposition par *voie humide*, et le change en sulfure par *voie sèche*.

Métaux. — Le fer et l'étain métalliques, le protosulfate de fer et

Alcalis. le protochlorure d'étain le font devenir blanc. — Les alcalins, leurs carbonates et les terres alcalines le décomposent : il se sépare du peroxide de fer, et il se forme des cyanures doubles ferrugineux. — Le deutoxide de mercure le décompose complètement avec formation de cya-

Digitized by Google

nure de mercure. — Ce prussiate est un hydro-cyanate double, composé de 3 atomes d'hydro-cyanate de protoxide de fer, et de 4 atomes d'hydro-cyanate de peroxide. Composition.

Selon M. Gay-Lussac, le bleu de Prusse préparé avec les sels de peroxide de fer renferme toujours du cyanure de potassium, dans la proportion de 0,02 au moins, et il en contient souvent plus de 0,09.

2°. D'après les expériences de M. Robiquet, le *prussiate blanc* que l'on obtient en précipitant un sel de protoxide de fer par le prussiate de potasse a une composition variable selon la proportion relative des deux sels employés : effectivement, si l'on mêle à 12 p. de prussiate alcalin, de 9 à 11 de sulfate de fer, les liqueurs filtrées ne contiennent dans aucun cas ni prussiate ni fer. Les précipités paraissent être de nature analogue au prussiate de potasse ferrugineux, mais contiennent plus de cyanure de fer. Lorsqu'on les laisse exposés à l'air, ils bleuissent en absorbant l'oxigène, et abandonnent une combinaison de potassium, de cyanogène et de fer, dans laquelle le cyanure de potassium domine, et que l'eau dissout. Au bout d'un très long temps le précipité, devenu bleu, ne contient plus de potasse, et est transformé en ce qu'on appelle le *second bleu de Prusse*.

3°. Le *second bleu de Prusse* a une couleur plus belle que le premier. — Il est insoluble dans les acides et dans l'eau qui contient un acide ou un sel; mais il est souvent soluble dans l'eau pure et dans l'alcool employés en grande quantité. M. Robiquet a reconnu que cette solubilité n'a lieu que quand on a employé, pour préparer le prussiate blanc qui sert à le produire, plus de 6 p. de prussiate de potasse pour 5 p. de protosulfate de fer. — Ce fait est bien connu dans les fabriques, car on a grand soin d'employer ces deux sels en proportions déterminées ; sans quoi, dit-on, on ne pourrait pas laver le bleu, parce qu'il se dissoudrait. Caractères.

Le bleu de Prusse que l'on emploie dans la peinture et dans la teinture est toujours préparé avec les

Digitized by Google

sels de protoxide de fer; mais il n'est pas du tout sosuble dans l'eau. Il retient toujours une quantité très notable de potasse : aussi ne peut-on pas s'en servir pour préparer le cyanure de mercure pur. Souvent aussi il est mélangé à dessein avec de l'alumine, de la craie ou de l'amidon.

M. Berzelius considère le second bleu de Prusse exempt de potasse comme un sous-hydro-cyanate double, composé de 1 atome de sous-hydro-cyanate de protoxide de fer et de 2 atomes de sous-hydro-cyanate de peroxide.

## ARTICLE IX. — *Composés métalliques.*

### § 1er. — Alliages.

Caractères. *Chrôme.* — Le *chrôme* et le fer peuvent s'allier en toutes sortes de proportions. Les alliages que forment ces métaux sont très durs, cassans, à texture cristalline, d'un blanc plus gris et plus éclatant que le fer; moins fusibles, beaucoup moins magnétiques et beaucoup moins attaquables par les acides que ce métal. Ces propriétés sont d'autant plus prononcées que l'alliage renferme plus de chrôme. — L'alliage, composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 696,00 | — | 0,83 | — | $5^{at}$ |
| Chrôme... | 351,82 | — | 0,17 | — | 1 |

est d'un blanc presque argentin, à structure fibreuse, difficilement attaquable par la lime, très cassant.

Caractères. L'alliage qui contient 0,60 de chrôme et 0,40 de fer se fond au fourneau d'essai en un culot bien arrondi, rempli de grosses bulles tapissées de cristaux prismatiques allongés et entre-croisés, si fragile qu'on peut le réduire en poudre fine dans un mortier d'agate. Il est plus blanc que le platine. — Sa dureté est telle, qu'il raie le verre aussi profondément que peut le faire un diamant. — Il est très difficilement attaquable par les acides les plus forts, même par l'eau régale. — 0,01 à 0,02 de chrôme donnent à l'acier fondu de la dureté et la propriété de prendre un très beau damassé, sans diminuer sa malléabilité.

On obtient facilement ces alliages en chauffant très fortement dans un creuset brasqué des mélanges d'oxides de fer et de chrôme; cependant, lorsque ce dernier oxide domine, il est bon d'ajouter de la poudre de charbon au mélange, pour faciliter la réduction. — On peut aussi préparer ces alliages en employant les minerais qui portent le nom de *fer chrômé*, auxquels on ajoute la proportion d'oxide qu'on juge convenable; mais dans ce cas, il faut y joindre un fondant qui puisse retenir la silice et l'alumine que contiennent ces minerais. L'expérience a prouvé qu'on réussit très bien en employant 1,00 de verre blanc ou 0,40 de borax fondu, pour 1,00 de minerai. Si l'on opère sur une quantité un peu grande, il convient de mélanger aux oxides la quantité de poussier de charbon nécessaire pour les réduire. Préparation.

*Tungstène.* — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,63 | — | $6^{at}$ |
| Tungstène.. | 0,37 | — | 1 |

est un peu bulleux, d'un gris plus blanc que le fer, éclatant, dur, plus cassant que la fonte ordinaire, à structure lamellaire.

Le wolfram très fortement chauffé au creuset brasqué donne un alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,164 | — | $3^{at}$ |
| Manganèse.. | 0,058 | — | 1 |
| Tungstène... | 0,778 | — | 4 |

qui exige pour se fondre la plus haute température des fourneaux. — Il ressemble à une fonte blanche : il est lamelleux, dur et cassant. — Avec 14 p. de wolfram et 9,50 p. de battitures de fer, on a un alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,434 | — | $13^{at}$ |
| Manganèse... | 0,035 | — | 1 |
| Tungstène.... | 0,531 | — | 4 |

Cet alliage est complètement fusible, gris de platine, lamelleux, dur et cassant.

*Molybdène.* — Les *molybdures* de fer sont complè-

Digitized by Google

tement analogues aux tungstures. — L'alliage qui contient 0,20 de molybdène est fusible, plus blanc que le fer, extrêmement dur, cassant, mais tenace, à cassure inégale et grenue.

*Tantale.* — Le fer produit avec le tantale des alliages imparfaitement fondus quand le tantale y est en proportion un peu forte, cassans et très durs. — L'eau régale en sépare le tantale sous la forme d'une poudre grise, en dissolvant lentement le fer.

*Manganèse.* — Le fer, par l'affinité qu'il a pour le *manganèse*, facilite la réduction des oxides de ce métal au contact du charbon. — La fonte préparée avec des minerais manganésifères contient jusqu'à 0,07 de manganèse; elle est très cassante, lamelleuse, à grandes lames, blanche et très éclatante. — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,745 | — | $3^{at}$ |
| Manganèse.. | 0,255 | — | 1 |

est plus blanc que le fer, éclatant, très cassant, à grains fins.

Caractères. Les alliages de fer et de manganèse sont d'autant plus difficiles à fondre qu'ils contiennent plus de manganèse. — Ils sont plus oxidables que le fer : ils exhalent l'odeur d'hydrogène sous l'insufflation de l'haleine; ils se recouvrent promptement d'une croûte d'oxide noir lorsqu'on les expose à l'air humide. — Quand on les chauffe sous le vent d'un soufflet, au contact de scories siliceuses, le manganèse s'oxide plus rapidement que le fer et se dissout dans les scories, et il vient un moment où il ne reste que du fer pur. C'est ainsi que se pratique l'affinage des fontes manganésées.

*Nickel* et *cobalt* — Le *nickel* et le *cobalt* s'allient très facilement avec le fer, et dans toutes sortes de rapports. Les alliages ont les mêmes propriétés que le fer pur, et sont plus blancs. — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer... | 0,917 | — | $12^{at}$ |
| Nickel. | 0,083 | — | 1 |

obtenu en réduisant un mélange de deux oxides au creu-

Digitized by Google

set brasqué, est demi ductile, très tenace, à cassure grenue un peu écailleuse. — Il est identique avec le fer météorique. (*Voy.* page 221.)

*Cuivre.* — Le fer et le *cuivre* ne peuvent pas contracter de véritables alliages; mais quand on fond ensemble ces deux métaux à une haute température, la fonte retient une petite quantité de cuivre qui reste dans le fer lorsqu'on soumet la fonte à l'affinage. — Le fer qui contient du cuivre est très tenace à froid; mais il est cassant à chaud, et l'on ne peut le forger qu'au-dessus du rouge-blanc et au-dessous du rouge-cerise. — Il est probable qu'une forte proportion de cuivre, 0,01 par exemple, donnerait à la fonte de la ténacité, et la rendrait plus propre à être employée en objets de moulerie. Il serait à désirer qu'on en fît l'essai.

*Argent.* — L'*argent* et le fer ne peuvent pas s'allier; mais le fer chauffé avec de l'argent retient une certaine quantité de ce métal, et selon M. Karsten, il suffit de 0,0004 pour diminuer la soudabilité du fer.

*Or.* — On emploie dans les arts plusieurs alliages d'or et de fer. (Voy. *Or.*)

*Platine, etc.* — M. Faraday a reconnu que l'acier et le *platine* donnent des alliages fusibles, ductiles, et susceptibles de prendre un très beau poli. — Avec 1 d'acier et 1 de platine l'alliage a une densité de 9,86. — Avec 1 d'acier et 4 $\frac{1}{2}$ de platine la densité de l'alliage est de 15,88. — Un centième de platine, de rhodium, d'iridium, de palladium et de chrôme, donne de la dureté et du corps à l'acier, et la propriété de prendre un très beau damassé lorqu'on le frotte avec de l'acide sulfurique étendu. — L'acier allié est beaucoup plus facilement attaquable par l'acide sulfurique étendu que l'acier pur. Voici l'ordre dans lequel il l'est le moins : l'acier pur, allié de chrôme, d'argent, d'or, de nickel, de rhodium, d'iridium, d'osmium, de palladium et de platine. L'acier allié au platine est tellement attaquable, qu'il peut être dissous dans l'acide acétique. (Voyez *Platine.*)

*Antimoine.* — Le fer et l'antimoine ont beaucoup d'af-

Digitized by Google

finité l'un pour l'autre. Les alliages sont beaucoup plus fusibles que le fer, et très cassans. — L'*antimoniure* contenant 0,705 d'antimoine, ou 1 atome pour 1 atome de fer, est indécomposable par la plus haute chaleur; mais les antimoniures qui renferment une plus forte proportion d'antimoine sont ramenés, par une température de 150°, à n'en contenir qu'environ 1 atome pour 1 atome de fer.

*Potassium* et *sodium*. — Le *potassium* et le *sodium* se combinent facilement avec le fer; mais la plus grande partie des métaux alcalins sont séparés de leur alliage par une température très élevée, et ils le sont en totalité lorsqu'on chauffe les alliages au contact de l'air, surtout s'il y a présence de matières siliceuses. — M. Karsten croit que 0,0005 de potassium durcit le fer et diminue sa soudabilité.

*Calcium* et *magnésium*. — M. Berzelius n'a pas pu obtenir les alliages de fer et de *calcium* ou de *magnésium* en chauffant du fer avec du charbon et de la chaux ou de la magnésie. Cependant la fonte renferme quelquefois une quantité, extrêmement petite à la vérité, de calcium et de magnésium.

M. Karsten assure qu'il a trouvé dans un fer obtenu en ajoutant de la chaux à la fonte, 0,00117 de calcium, et qu'il suffit de 0,0009 de ce métal pour lui communiquer de mauvaises qualités.

*Glucinium*. — Selon M. Stromeyer, on obtient un alliage de fer et de *glucinium* en chauffant très fortement du fer avec de la glucine et du charbon.

*Aluminium*. — M. Faraday a obtenu un alliage de fer contenant 0,064 d'*aluminium* et une proportion indéterminée de carbone, en tenant en fusion à une très haute température, et pendant un temps considérable, de l'acier très carburé réduit en poudre et mêlé avec de l'*alumine*. — Cet alliage était blanc, très fragile, à structure grenue.

§ 2. — Sels.

Le *chrômate de protoxide de fer* n'existe pas, parce

Digitized by Google

que le protoxide de fer ramène l'acide chrômique à l'état d'oxide vert.

Le *chromate de peroxide* est brun, insoluble dans l'eau, mais décomposé par ce liquide employé en grande masse : l'acide chrômique est dissous, et l'oxide de fer reste pur. — L'acide muriatique le dissout et le décompose avec dégagement de chlore.

Le *chrômite de peroxide* est d'un brun fauve, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides, soluble dans l'acide muriatique sans décomposition. — Les alcalis n'ont qu'une faible action sur lui par la *voie humide ;* mais par la *voie sèche*, avec le contact de l'air, ils le décomposent en changeant l'oxide de chrôme en acide chrômique. — On trouve parmi les minéraux plusieurs chrômites de fer combinés avec l'alumine, etc. (*Voy.* Sect. II.)

Le *tungstate de protoxide de fer* est brun quand il renferme un excès de base, et bleu quand il est avec excès d'acide. — Ces tungstates, récens et humides, absorbent promptement l'oxigène de l'air. — Le tungstate basique est changé en tungstate acide par l'acide muriatique. — Il n'est décomposé par l'ammoniaque que lorsqu'il y a contact de l'air, ou lorsqu'il peut se suroxider par tout autre moyen. — Le tungstate de protoxide existe dans le wolfram, combiné avec le tungstate de manganèse.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Le *fer* se trouve dans tous les terrains, et constitue un très grand nombre d'espèces, que l'on peut classer comme il suit :

| | |
|---|---|
| Fer métallique . . . . | Le *fer météorique.* |
| Minéraux oxigénés : . . | 1°. Le *peroxide anhydre,*<br>2°. Le *peroxide hydraté,*<br>3°. L'*oxide magnétique,*<br>4°. La *franklinite ;* |

| | |
|---|---|
| Minéraux sulfurés et tellurés : | 1°. Les *pyrites jaunes* et *blanches*, |
| | 2°. Les *pyrites magnétiques*, |
| | 3°. Les *sulfates*, |
| | 4°. Le *tellurure*; |
| Minéraux phosphorés et arséniés : | 1°. Les *phosphates*, |
| | 2°. L'*arséniure*, |
| | 3°. L'*arsénio-sulfure*, |
| | 4°. Les *arséniates*, |
| | 5°. Les *arsénio-sulfates*; |
| Minéraux siliceés : . . . | Les *silicates* (très multiplés); |
| Minéraux carbonés : . . . | 1°. Le *carbonate*, |
| | 2°. L'*oxalate* (*humboltite*); |
| Minéraux à acides métalliques : | 1°. Les *chrômites*, |
| | 2°. Le *tungstate*, |
| | 3°. Les *tantalites* et *tantalates*, |
| | 4°. Les *titanates*. |

## ARTICLE PREMIER. — *Fer natif.*

*Fer natif.* — Selon MM. Bourralt et Lée, on trouve du *fer natif* à Chanaan dans le Connecticut. — Il se rencontre en filons dans une roche quarzeuse ou en lits minces dans un schiste micacé. Sa structure est cristalline, et conduit à des tétraèdes obliques. — Sa p. s. est de 6,72 au plus. — Il ne contient aucun métal étranger, mais il est mélangé de graphite, et il est associé avec de l'acier natif.

On annonce aussi qu'il y a du fer natif dans le comté de Bedfort en Pensylvanie. Ce fer est malléable, cristallin, composé de petits prismes rhomboïdaux. — Sa p. s. est de 7,337. — Il contient 0,0150 d'arsenic, et 0,0040 de graphite.

Fer météorique. Quoi qu'il en soit de ces deux exemples on n'a pas encore trouvé de fer métallique inhérent à la croûte du globe en Europe; mais on a rencontré dans beaucoup de lieux des masses considérables de fer météorique, et il ne se passe pas d'année sans qu'il en tombe quelque part.

Le fer météorique renferme toujours du nickel, et quel-

Digitized by Google

quefois du cobalt et du chrôme. M. Stromeyer a annoncé y avoir trouvé du molybdène et du cuivre. — Il est bien malléable et tenace; on s'est servi d'une portion de la masse trouvée à Santa-Rosa près de Santa-Fé de Bogota, pour faire une épée qui a été offerte à Bolivar.

| | De Pallas (1) | Santa-Rosa. (2) | Toluca. (3) | Ellebogen. (4) | Laigle. (5) | Sienne. (6) | Chatonay (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,900 | 0,912 | 0,914 | 0,875 | 0,927 | 0,927 | 0,927 |
| Nickel..... | 0,075 | 0,082 | 0,086 | 0,087 | 0,055 | 0,052 | 0,055 |
| Cobalt. .... | 0,025 | ..... | ..... | 0,019 | .. .. | ..... | 0,008 |
| Chrôme. ... | ..... | ..... | ..... | 0,019 | trace. | trace. | 0,008 |
| Manganèse.. | ..... | ..... | ..... | | | | |
| Soufre..... | ..... | ..... | ..... | ..... | | | trace. |
| Matières pierreuses.... | ..... | 0,003 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,997 | 1,000 | 1,000 | 0,982 | 0,979 | 0,998 |

Composition.

(1) *Masse de fer trouvée en Sibérie* par Pallas. Elle renferme quelques parties cassantes qui contiennent du soufre. (M. John.)

(2) *Fer de Santa-Rosa près de Santa-Fé de Bogota.* (MM. Rivero et Boussingault.)

(3) *Fer de Toluca près de Mexico*, rapporté par M. de Humboldt. Il contient à peu près 1 atome de nickel pour 12 atomes de fer.

Le fer météorique qui a été découvert en Afrique, à 200 milles du cap de Bonne-Espérance, par le capitaine Barrow, contient 0,10 de nickel, selon M. Tennant.

(4) *Fer d'Ellebogen.* (M. John.)

(5) *Fer des aérolithes de Laigle.* (M. John.)

(6) *Fer des aérolithes de Sienne.* (M. John.)

(7) *Fer des aérolithes de Chatonay.* (M. John.)

### ARTICLE II. — *Minéraux oxigénés.*

A. *Peroxide, fer oxidé.* — Le *Peroxide de fer* est très abondamment répandu dans la nature. On le trouve dans tous les terrains; il se présente sous quatre états prin- Gisemens.

Digitized by Google

cipaux, que l'on distingue par les noms de *fer oligiste*, *fer micacé*, *hématite* et *oxide compacte*.

1°. *Fer oligiste*, en cristaux qui dérivent d'un rhomboïde très voisin du cube, d'un noir métallique très éclatant et souvent irisé. Leur cassure est quelquefois lamelleuse, et le plus souvent inégale. Leur poussière est rouge. Leur densité est de 5,01 à 5,22. — Le fer oligiste est presque toujours légèrement magnétique; ce qui tient à ce qu'il est mêlé d'une faible quantité d'oxidule. — Il se présente quelquefois en pseudomorphoses : on le trouve, par exemple, à Framont en petits grains octaèdriques disséminés dans de l'oxide de manganèse terreux.

Il y a un gisement très considérable de minerai de fer à l'île d'Elbe, dans lequel on trouve beaucoup de fer oligiste en cristaux : ces cristaux renferment souvent un peu d'oxide magnétique et de titane. — Il y a à Framont, dans les Vosges, du fer oligiste en très petits cristaux brillans. On y trouve aussi des octaèdres réguliers disséminés dans une argile brune très manganésifère qui remplit un filon. Ces octaèdres ne sont pas magnétiques, et leur poussière est rouge : ils ne contiennent pas de protoxide de fer; c'est du peroxide pseudomorphique.

2°. *Micacé*, cristallisé en tables hexagonales douées d'un grand éclat métallique. Il est alors lamelleux et divisible en très petites paillettes translucides. Sa poussière est d'un rouge vif. Sa densité est de 5,25.

3°. *Hématite*, en masses mamelonnées fibreuses, d'un rouge sombre, souvent métalloïde à la surface, très dures. Leur densité est de 4,8 à 5,0. — Cette variété est souvent mélangée d'oxide de manganèse; alors elle devient d'un rouge-brun presque noir.

4°. *Compacte, granulaire* ou *terreux*, en masses compactes, sans éclat, à cassure grenue ou terreuse, ou en grains sphériques ou arrondis, à cassure souvent fibreuse. Leur poussière est rouge. Cette variété est très fréquemment mélangée d'oxide de manganèse et d'hydrate de fer, et en outre elle se trouve associée avec les mêmes substances que l'hydrate compacte et terreux, et que nous ferons bientôt connaître.

Digitized by Google

En général le peroxide de fer est difficilement attaquable par les acides. Pour en opérer la dissolution il faut le réduire en poudre impalpable, et le faire bouillir long-temps avec de l'acide muriatique concentré. Acides.

Composition.

| | La Roche Bernard. (1) | Moselle. (2) | Cherbourg. (3) | Bohême. (4) | Mont de Lazac. (5) | La Voulte. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . | 0,580 | 0,990 | 0,738 | 0,620 | 0,440 | 0,660 |
| Oxide de manganèse | ..... | 0,004 | 0,034 | 0,090 | ..... | 0,025 |
| Silice.. . . . . | 0,420 | ..... | 0,128 | 0,210 | ..... | 0,168 |
| Alumine. . . . . | ..... | ..... | 0,024 | 0,048 | ..... | 1,020 |
| Argile. . . . . | ..... | 0,004 | ..... | ..... | 0,060 | ..... |
| Carbonate de chaux. | ..... | ..... | 0,060 | ..... | 0,500 | 0,044 |
| Carbon. de magnésie | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,037 |
| Eau. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,032 | ..... | 0,028 |
| | 1,000 | 0,998 | 0,984 | 1,000 | 1,000 | 0,982 |

| | Fouta-Diallon. (7) | Fouta Diallon. (8) | Les Beaux. (9) | Dôle. (10) | Sterling. (11) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . | 0,772 | 0,336 | 0,278 | 0,579 | 0,755 |
| Oxide de manganèse | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,225 |
| Silice.. . . . . | 0,028 | 0,020 | ..... | ..... | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,082 | 0,400 | 0,520 | 0,125 | ..... |
| Argile. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,166 | ..... |
| Eau. . . . . | 0,114 | 0,247 | 0,202 | 0,130 | 0,004 |
| Oxide de chrôme et de titane. . . . . | trace. | trace. | trace. | ..... | 0,012 |
| | 0,996 | 1,003 | 1,000 | 1,000 | 0,996 |

(1) *Minerai micacé de la Roche-Bernard* (Loire-Inférieure); schisteux, micacé, d'un gris métallique très éclatant, intimement mêlé de quarz et d'un peu de mica.

(2) *Minerai compacte du département de la Moselle;* amorphe, à cassure inégale, *grenue* et *matte*, d'un rouge foncé. Sa densité est de 5,01. Il donne 0,715 de fonte à l'essai.

(3) *Schiste ferrugineux de Cherbourg*, d'un rouge violacé, tendre, très pesant; on l'emploie en guise de pouzzolane pour faire du beton.

Digitized by Google

(4) *Minerai en grains de Bohème;* grains ronds d'un rouge-brun, agglutinés par une argile de même couleur.

(5) *Oxide oolitique calcaire de Mont-de-Lazac* (Aveyron); grains rouges très petits empâtés dans un calcaire jurassique.

(6) *Minerai compacte de la Voulte* (Ardèche); d'un rouge foncé. Il forme des bancs épais intercalés dans le lias, et accompagnés de bancs de fer carbonaté argileux.

(7) *Minerai du Fouta-Diallon,* dans le haut-Sénégal, rapporté par M. Mollien; compacte, amorphe, d'un rouge-brun foncé, veiné de blanc jaunâtre, à cassure matte. Les nègres le fondent avec du bois dans des fourneaux très bas, par un procédé qui a de l'analogie avec la méthode catalane, et ils en retirent du fer de très bonne qualité.

(8) *Minerai pauvre du Fouta-Diallon,* dans le haut-Sénégal, qui se trouve avec le précédent; morceaux amorphes, arrondis, d'un rouge-brun; nuancé de quelques veinules d'un blanc jaunâtre, à cassure matte et terreuse; poussière rouge. Sa densité est de 2,25. Les acides le dissolvent presque entièrement. C'est un mélange de peroxide de fer anhydre et d'hydrate d'alumine.

(9) *Minerai en grains des Beaux,* près d'Arles; en grains de la grosseur d'un pois, disséminés dans une pâte de même nature et pénétrée de carbonate de chaux. La potasse liquide lui enlève toute l'alumine.

(10) *Minerai exploité à six lieues de Dôle* (Jura); grains arrondis, très petits, rouges, disséminés dans une argile de même couleur. Quelques maîtres de forge l'emploient comme fondant, sans doute pour traiter des minerais trop siliceux.

(11) *Minerai de Sterling* en Massachussetts (M. Thomson); d'un noir métalloïde, à poussière rouge, lamellaire, paraissant avoir pour forme l'octaèdre régulier, fragile. Sa p. s. est de 5,079. — Il est faiblement magnétique.

B. *Peroxide hydraté, fer hydraté.* — Le *peroxide de fer hydraté* se trouve dans tous les terrains, et il est beaucoup plus abondamment répandu encore que le peroxide anhydre. — Il est brun; sa poussière est d'un brun tirant au jaune,

Caractères.

Digitized by Google

ce qui le distingue de l'oxide sans eau, dont la poussière est rouge. — Sa densité est de 3,922. — Il perd de l'eau par la calcination et devient rouge. Il se dissout aisément dans l'acide muriatique et dans plusieurs autres acides, tels que l'acide oxalique, etc. On l'observe très rarement cristallisé; ses cristaux sont très petits et dérivent du cube ou de l'octaèdre. Il existe principalement à l'état d'*hématite* ou à l'état *compacte* ou *terreux*.

*Hématite.* — Les *hématites hydratées* sont mamelonnées, à cassure fibreuse, brunes et souvent noires : dans ce dernier cas elles sont mélangées d'hydrate de manganèse *compacte, granulaire* ou *terreux*.

Le *fer hydraté, compacte* ou *terreux*, a les mêmes caractères que le fer oxidé, si ce n'est que sa poussière est jaunâtre.

De tous les minerais de fer, l'hydrate est le plus commun : la variété granulaire alimente plus des trois quarts des hauts-fourneaux de France. Cette variété existe dans plusieurs formations, mais principalement dans le calcaire oolitique et dans une formation plus nouvelle que ce calcaire et peut-être contemporaine à ses derniers dépôts. Gisement.

Dans la formation oolitique, les minerais granulaires sont stratifiés avec des argiles et avec des bancs de pierre calcaire; les grains sont ordinairement très petits et tantôt disséminés dans une pâte calcaire sans se toucher, tantôt très rapprochés et enveloppés dans une argile ferrugineuse; ces minerais ne sont jamais riches, et donnent presque toujours de mauvaise fonte, parce qu'ils contiennent ordinairement de l'acide phosphorique.

Les minerais granulaires de la formation plus moderne que les oolites se trouvent en amas dans les crevasses et les dépressions du sol sur lequel ils reposent, ou en bancs horizontaux qui alternent avec des argiles, des sables quarzeux et des grès : ils sont très rarement calcaires. Le plus souvent les grains ne sont pas agglomérés entre eux, et ils deviennent libres quand on délaie dans l'eau l'argile sableuse qui les enveloppe; mais quelquefois ils sont fortement agglutinés par une pâte ferrugineuse dont Gisement.



Digitized by Google

Production. la composition diffère peu de celle des grains eux-mêmes.

On a long-temps qualifié les minerais granulaires soit hydratés, soit anhydres, de *minerais d'alluvion*, parce qu'on croyait qu'ils avaient éprouvé un transport durant lequel ils s'étaient arrondis par le frottement ; mais on est maintenant revenu de cette erreur : la structure fibreuse et mamelonnée de ces grains, et toutes les circonstances de leur gisement, prouvent qu'ils n'ont pas été roulés, et que chacun d'eux a été formé par dépôts successifs autour d'un petit noyau de quarz, d'argile, etc.

Mélanges. Les minerais hydratés des diverses formations admettent un très grand nombre de substances en mélange intime ou en mélange mécanique, savoir : 1°. le peroxide de fer ; 2°. le carbonate de fer ; 3°. le phosphate et l'arséniate de fer ; 4°. divers alumino-silicates de fer magnétiques ; 5°. le fer titané en très petits grains octaèdriques ; 6°. les oxides et l'hydrate de manganèse ; 7°. le carbonate et le silicate de zinc ; 8°. l'oxide de chrôme ; 9°. le sulfate de baryte ; 10°. le phosphate de chaux ; 11°. le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie ; 12°. l'hydrate d'alumine ; 13°. l'argile pure ou bitumineuse ; 14°. le quarz. Assez souvent aussi ils contiennent des noyaux de pyrites de fer et des parcelles de galène.

Le tableau suivant présente la composition de vingt variétés provenant de lieux différens.

Composition.

| | Longwy. (1) | Raucié. (2) | Beudorf. (3) | Pensylvanie. (4) | Les Arques (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . . | 0,851 | 0,822 | 0,670 | 0,512 | 0,754 |
| Oxide de manganèse. . | ..... | 0,036 | 0,018 | 0,028 | ..... |
| Eau. . . . . | 0,122 | 0,122 | 0,102 | 0,100 | 0,118 |
| Alumine. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,020 | ..... |
| Quarz ou silice.. . . . | ..... | ..... | 0,186 | 0,340 | 0,128 |
| Argile. . . . . | 0,027 | 0,020 | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 0,976 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . . | 0,615 | ..... | 0,470 | 0,365 | 0,530 |

Digitized by Google

| | Vandenesse. (6) | Faverolle. (7) | Bourg-Lastic. (8) | Gros-Boinats. (9) | Angleur. (10) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . . | 0,500 | 0,763 | 0,410 | 0,800 | 0,626 |
| Oxide de manganèse. . | ..... | 0,003 | 0,164 | ..... | ..... |
| Eau. . . . . | 0,070 | 0,124 | 0,114 | 0,146 | 0,170 |
| Acide phosphorique. . | ..... | 0,014 | 0,005 | 0,011 | ..... |
| Acide arsénique. . . . | ..... | ..... | 0,003 | 0,013 | ..... |
| Quartz ou silice.. . . . | 0,425 | ..... | ..... | ..... | 0,032 |
| Argile. . . . . | ..... | 0,096 | 0,310 | 0,030 | ..... |
| Oxide de zinc. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,172 |
| | 0,995 | 1,000 | 1,006 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . . | ..... | 0,536 | 0,296 | 0,543 | ..... |

| | Les Bruères. (11) | Pages. (12) | Tinzeh. (13) | Latrecy. (14) | Eurville (15) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . . | 0,464 | 0,610 | 0,470 | 0,638 | 0,582 |
| Oxide de manganèse. . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Eau. . . . . | 0,092 | 0,150 | 0,130 | 0,144 | 0,150 |
| Silice. . . . . | 0,368 | 0,120 | ..... | 0,032 | 0,240 |
| Alumine.. . . . . | 0,076 | 0,120 | ..... | 0,012 | 0,028 |
| Argile. . . . . | ..... | ..... | 0,400 | ..... | ..... |
| Carbonate de chaux. . | ..... | ..... | ..... | 0,158 | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,984 | 1,000 |

| | Mont-Girard. (16) | Maupas. (17) | Nemours (18) | Chypre. (19) | La Raquinerie (20) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . . | 0,690 | 0,635 | 0,730 | 0,480 | 0,434 |
| Oxide de manganèse. . | ..... | ..... | 0,170 | 0,200 | 0,150 |
| Eau. . . . . | 0,160 | 0,160 | 0,100 | 0,140 | 0,154 |
| Silice. . . . . | 0,072 | ..... | ..... | 0,130 | 0,230 |
| Alumine.. . . . . | 0,070 | 0,111 | ..... | 0,050 | 0,032 |
| Argile. . . . . | ..... | 0,094 | ..... | ..... | ..... |
| | 0,992 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Hématite de Longwy;* masse caverneuse, veinée de jaune-brun et de jaune plus clair. Sa p. s. est de 4,01.

(2) *Minerai de Rancié* (Arriége); hématite mamelonnée, d'un brun foncé; forme une couche très épaisse



Digitized by Google

dans un calcaire compacte. On traite ce minerai par la méthode catalane.

(3) *Hydrate compacte de Bendorf* (rive droite du Rhin); d'un brun jaunâtre mêlé de quarz. On mêle ce minerai au fer spathique quand on veut faire de la fonte grise.

(4) *Hydrate compacte du comté de Porter* en Pensylvanie; d'un jaune très brun. Sa p. s. est de 3,20.

(5) *Minerai des Arques* (département du Lot); en masses tuberculeuses criblées de cavités irrégulièrement arrondies ou compactes et pénétrées de très petits grains de quarz cristallin. Les ouvriers rejettent cette variété de minerai, parce qu'ils disent qu'elle contient *du sel* et qu'elle rend la réunion et la soudure des particules ferrugineuses très difficiles. Les morceaux qui ne renferment pas de grains de quarz sont traités par la méthode catalane.

(6) *Minerai compacte de Vandenesse* (département de la Nièvre); d'un brun clair, à cassure luisante : il présente des petites cavités qui sont tapissées de cristaux de quarz hyalin; ce qui prouve que le quarz et l'hydrate de fer se sont déposés simultanément d'une dissolution. Ce minerai fait partie de la formation dite d'*alluvion*. Sa p. est de 3,26. Il donne de bon fer.

(7) *Minerai de Faverolle* (Corrèze); compacte, à cassure inégale, en partie d'un brun foncé et terne, et en partie d'un brun métalloïde. Il donne à l'essai de la fonte blanche à grains fins et cassante.

(8) *Minerai de Bourg-Lastic* (département du Puy-de-Dôme); compacte, amorphe, d'un brun nuancé de jaune, de rouge et de noir, provenant d'un grand nombre de veines et de filons qui se trouvent dans des roches primitives. On le traite dans l'usine de Bourg-Lastic, mais il ne donne que de mauvais fer.

(9) *Minerai du Gros-Boinats*, commune de la Lizolle, près de Montaigu (département du Puy-de-Dôme); compacte, d'un brun foncé, à cassure inégale luisante. Il se trouve dans un terrain primitif. Il donne à l'essai de la fonte blanche très cristalline et très cassante.

Digitized by Google

(10) *Minerai d'Angleur,* près de Liége ; compacte, un peu caverneux, nuancé de rouge et de jaune. Il fait avec les acides une effervescence qui est due au dégagement d'une certaine quantité d'acide carbonique qui a été dosée avec l'eau. La silice est tout entière à l'état gélatineux. Ce minerai est un mélange de peroxide et d'hydrate de peroxide de fer, de silicate et de carbonate de zinc.

(11) *Minerai des Bruères*, près de Nevers ; grains amorphes, d'un jaune-brun. Ce minerai passe pour être d'excellente qualité, et il est qualifié de *mine chaude* par les maîtres de forge.

(12) *Minerai de Pagès,* près de Bruniquel (Tarn-et-Garonne); en gros grains arrondis : il passe pour être d'excellente qualité.

(13) *Minerai de Tinzen* (pays des Grisons); caverneux, d'un jaune-brun, remarquable par sa légèreté. Il forme une couche très puissante superposée à une couche de serpentine qui contient des pyrites cuivreuses.

(14) *Minerai de Latrecy*, à une lieue de Château-Vilain (Haute-Marne); variété dite *mine noire*, en petits grains arrondis d'un beau noir. Il doit sa couleur noirâtre à un mélange de matière combustible qui a été dosée avec l'eau : aussi lorsqu'on le calcine en vase clos devient-il magnétique, parce qu'une partie du fer est ramenée à l'état de protoxide.

(15) *Minerai d'Eurville* (Haute-Marne); en petits grains amorphes mêlés de sable quarzeux. On le dit de bonne qualité, mais difficile à fondre. La silice s'y trouve tout entière à l'état de quarz, et l'alumine à l'état d'hydrate.

(16) *Minerai de Mont-Girard,* près de Saint-Dizier (Haute-Marne); employé au fourneau de Bienville : en grains de moyenne grosseur.

(17) *Minerai de Maupas*, près de Saint-Dizier ; employé, comme le précédent, au fourneau de Bienville. En grains arrondis, faiblement agglomérés entre eux, et formant une masse oolitique. Ces deux minerais sont de très bonne qualité; l'alumine s'y trouve pour la plus grande partie

Digitized by Google

à l'état d'hydrate. Presque tous les minerais de la Champagne et d'une partie de la Bourgogne contiennent de l'hydrate d'alumine comme les deux minerais que nous venons de citer ; aussi pour les fondre est-on obligé d'y ajouter, outre la castine, ce qu'on appelle de l'*herbue*, substance qui n'est autre chose qu'un sable quarzeux grossier.

(18) *Hydrate manganésifère de Nemours* (Seine-et-Marne) ; compacte, à cassure luisante, résineuse et noire comme celle de la houille, disséminé en veinules et en plaques minces, et contournées dans le grès tertiaire.

(19) *Terre d'ombre de Chypre.* (Klaproth.)

(20) *Minerai de la Raquinerie*, sur les bords de l'Aubois (Cher) ; grains de la grosseur d'un pois, d'un brun foncé. Sa p. s. est de 3,07. On le trouve çà et là dans les minières de la Raquinerie, qui fournissent en général des minerais d'excellente qualité.

Nous présentons dans le tableau suivant la composition d'un certain nombre de minerais de fer hydraté qui renferment de l'alumino-silicate magnétique, et celles des principales ocres de France.

| | Châtillon (1) | Narcy. (2) | La Renaudie (3) | Buisson-Collot. (4) | Torgelow. (5) | Torgelow. (6) | Hayange. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Perox. de fer. | 0,673 | 0,700 | 0,635 | 0,637 | 0,613 | 0,232 | ..... |
| Protox. de fer | 0,153 | 0,157 | ..... | ..... | 0,017 | ..... | 0,362 |
| Ox. de mang. | ..... | ..... | 0,027 | 0,007 | 0,020 | 0,204 | ..... |
| Eau.. . . . . | 0,064 | 0,016 | 0,164 | 0,140 | 0,213 | 0,219 | 0,025 |
| Acid. phosph | ..... | ..... | 0,008 | 0,030 | 0,044 | 0,020 | trace. |
| Silice. . . . . | 0,020 | 0,046 | 0,116 | 0,064 | 0,057 | 0,078 | 0,060 |
| Alumine. . . | 0,070 | 0,050 | 0,036 | 0,031 | ..... | ..... | 0,038 |
| Argile. . . . | 0,020 | 0,024 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Carb. de fer. | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,403 |
| — de chaux. | ..... | ..... | ..... | 0,070 | ..... | ..... | 0,110 |
| Sable. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,035 | 0,246 | ..... |
| Bitume. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,001 | 0,001 | ..... |
| | 1,000 | 0,993 | 0,986 | 0,979 | 1,000 | 1,000 | 0,998 |
| Fonte à l'essai. | 0,604 | 0,590 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |

Digitized by Google

| | Villebois. | OCRES | | | | | Pontgibaud. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Poitrain. | Saint-George. | La Berjaterie. | | Boulogne. | |
| | (8) | (9) | (10) | (11) | (12) | (13) | (14) |
| Perox. de fer. | 0,348 | 0,120 | 0,230 | 0,266 | 0,370 | 0,280 | 0,550 |
| Eau.. . . . . | 0,126 | 0,070 | 0,070 | 0,090 | 0,090 | 0,026 | 0,258 |
| Acid. phosph | 0,002 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,184 |
| Argile. . . . | 0,344 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Carb. de fer. | ..... | 0,800 | 0,695 | 0,614 | 0,540 | 0,631 | ..... |
| — de chaux. | 0,180 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,990 | 0,995 | 1,000 | 1,000 | 0,997 | 0,992 |
| | 0,236 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |

(1) *Grains magnétiques de Châtillon* (Côte-d'Or); très petits, s'attachant facilement au barreau aimanté. Ils sont disséminés dans un minerai en grains, ordinairement bruns, et ne s'y trouvent que dans la proportion de 0,01 tout au plus.

(2) *Grains magnétiques de Narcy*, près de Saint-Dizier (Haute-Marne); très petits et de forme un peu aplatie, d'un brun jaunâtre luisant, s'attachant aisément au barreau aimanté. Le minerai dans lequel on les trouve en contient environ 0,10.

Ces minerais doivent leur vertu magnétique au mélange d'un composé de silice, d'alumine et de protoxide de fer analogue à la *chamoisite*.

On trouve des grains magnétiques dans un grand nombre de minerais granulaires dits d'*alluvion* : j'en ai observé dans ceux des environs de Béfort (Haut-Rhin), de Delaise (Haute-Saône), d'Attigneville (Vosges), d'Aigremont (Haute-Marne), de Pierre-Villers, près de Moyeuvre (Moselle), de Stigny, Irouer et Glane (Yonne), etc.

Quand ces minerais contiennent de l'oxide de manganèse, ils perdent leur propriété magnétique par la calcination, parce que cet oxide abandonne de l'oxigène et amène le protoxide de fer à l'état de peroxide. Ces mêmes minerais, quoique souvent très fortement magnétiques, ne donnent pas de protoxide de fer à l'analyse : cela

Digitized by Google

provient de ce que, lorsqu'on les traite par l'acide muriatique, le fer est peroxidé par le chlore qui se produit à la faveur de l'oxide de manganèse.

Outre l'alumino-silicate de protoxide de fer, les minerais magnétiques renferment quelquefois une certaine quantité de fer titané mélangé mécaniquement. Cette substance s'y trouve disséminée en grains extrêmement petits, cristallisés en octaèdres réguliers dont les faces sont ordinairement très éclatantes ; elle n'y est jamais qu'en très faible proportion. Les grains magnétiques de Glane (Yonne) en contiennent 0,01 ; il y en a une quantité notable dans les grains magnétiques de Châtillon.

(3) *Minerai de la Renaudie.*

(4) *Minerai granulaire de Buisson-Collot*, près d'Ancy-le-Franc (Yonne); grains très fins, dits *graine de lin*, donnant du fer très cassant.

(5) (6) *Minerais des prairies de Torgelow* en Poméranie. (M. Karsten.) Ils renferment du phosphate de fer mélangé irrégulièrement, et ils donnent du fer cassant à froid.

(7) *Minerai bleu de Hayanges* (Moselle). On exploite à Hayanges, dans le calcaire oolitique, une couche horizontale de 3 à 4 centimètres de puissance bien réglée, qui fournit trois sortes de minerais : 1°. du minerai brun, 2°. du minerai bleu, et 3° du minerai gris : celui-ci est le plus abondant. Le minerai brun est de l'hydrate granulaire empâté dans un calcaire. Le minerai bleu est d'une nature particulière, et c'est à cause de cela que nous en rapportons l'analyse. Le minerai gris est un mélange des deux premiers en toutes proportions. Le minerai bleu est d'un gris bleuâtre au moment où il sort de la mine ; mais sa teinte s'affaiblit promptement à l'air, et elle passe au gris foncé olivâtre. Sa structure est confusément oolitique, à très petits grains. Il est très fortement magnétique. C'est un mélange de carbonate de fer, de carbonate de chaux, et d'un alumino-silicate-magnétique qui doit être à peu près composé de :

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de fer.. | 0,747 | 1,000 |
| Silice..... | 0,124 | |
| Alumine..... | 0,078 | |
| Eau..... | 0,051 | |

Outre les substances que nous avons citées, le minerai d'Hayanges renferme presque toujours de l'acide phosphorique, et quelquefois même en proportion considérable : un échantillon en a donné jusqu'à 0,02 ; de là vient qu'il produit du fer cassant à froid.

(6) *Minerai oolitique calcaire de Villebois* (département de l'Ain); en grains ronds très petits, d'un jaune-brun, agglomérés dans un calcaire grisâtre qui fait partie de la formation du Jura. Ce minerai se trouve en couches très étendues. On l'emploie dans plusieurs usines. Mais il ne donne que de mauvais fer.

(9) *Ocre de Pourain* (Yonne); variété commune, d'un jaune pâle.

(10) *Ocre de Saint-George-sur-la-Prée* (Cher); variété de première qualité, d'un beau jaune et à grains très fins.

(11) *Ocre de la Berjaterie*, près de Saint-Amand (Nièvre); variété de bonne qualité. Sa couleur est aussi foncée que celle de l'ocre de Saint-George, mais son grain est moins fin.

(12) *Ocre de la Berjaterie*, dite *carreau*; d'un jaune-brun foncé, solide comme une pierre. Elle forme une couche mince qui accompagne l'ocre n° 9. On s'en sert pour fabriquer le rouge de Prusse, en la calcinant.

*Nota*. L'ocre se trouve à Pourain, à Saint-George et à la Berjaterie, en bancs horizontaux plus ou moins puissans, alternant avec des argiles plastiques, des sables quarzeux et des grès ferrugineux. Elle appartient à la formation de la craie.

(13) *Ocre des environs de Boulogne* (Pas-de-Calais); compacte, homogène, d'un très beau jaune. Elle renferme environ 0,16 de sable quarzeux excessivement fin. Lorsqu'on la traite par l'acide oxalique elle se décolore, et il se dissout 0,06 d'alumine avec le fer.

Digitized by Google

(14) *Ocre de Pontgibaud* (Puy-de-Dôme), qui remplit les fissures du terrain dans lequel on exploite les mines de plomb. On croit qu'elle a été déposée par les eaux minérales acidules qui abondent dans le pays. Elle contient 0,10 de silice gélatineuse, ce qui vient à l'appui de cette supposition.

Gisement. C. *Oxide magnétique, fer oxidulé.* — L'*oxide magnétique* forme souvent des couches extrêmement épaisses ou des masses considérables dans les terrains anciens. — Il est presque toujours accompagné de roches serpentineuses, talqueuses ou amphyboliques. — Lorsqu'il est pur il est noir grisâtre, un peu métalloïde; sa poussière est d'un gris foncé sans mélange de rouge; cassant, à cassure presque toujours lamellaire, magnétique, et le plus souvent magnéti-polaire; — sa forme primitive est l'octaèdre régulier. — Sa densité est de 5,094. — L'acide nitrique ne l'attaque que faiblement, mais il se dissout dans l'acide muriatique, et mieux encore dans l'eau régale. — Il est souvent mêlé mécaniquement, mais d'une manière intime, d'oxide au *maximum;* alors sa poussière a toujours une teinte rouge. — Il contient très souvent aussi de l'oxide de titane :

Caractères.

Composition.

| | Suède. (1) | Villa-Ricca. (2) | La Plata. (3) | Clintonville. (4) | Ville-Franche. (5) | La Vigne. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer.... | 0,31 | 0,28 | 0,186 | 0,179 | 0,262 | 0,223 |
| Peroxide de fer..... | 0,69 | 0,72 | 0,818 | 0,818 | 0,585 | 0,497 |
| Oxide de manganèse | .... | trace. | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Oxide de titane..... | .... | .... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Gangue..... | .... | .... | 0,006 | 0,003 | 0,153 | 0,280 |
| | 1,00 | 1,00 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . | ..... | ..... | 0,720 | 0,705 | 0,610 | 0,520 |

(1) *Oxide magnétique pur de Suède.*

(2) *Minerai magnétique de Villa-Ricca* au Brésil. — Il est compacte, noir, à cassure lamelleuse très éclatante. Sa poussière est brune. Sa densité est de 5,26. Il se dissout facilement dans l'acide muriatique. Il est accompagné de fer micacé et de topazes. (Vauquelin.)

Digitized by Google

(3) *Minerai magnétique de la Plata,* rapporté de Colombie par M. Mollien; compacte, d'un noir grisâtre un peu métalloïde, grenu, écailleux ou imparfaitement cristallin. Sa poussière est d'un brun foncé tirant sur le rouge. — Sa densité est de 5,10. — Il se dissout assez facilement dans l'acide muriatique. Lorsqu'on le traite par cet acide sans le pulvériser on voit la surface des morceaux hérissée de petits grains noirs brillans et cristallins qui se détachent sur un fond rouge de peroxide de fer. Ce minerai est évidemment un mélange de 0,550 d'oxide magnétique et de 0,436 d'oxide rouge.

(4) *Minerai magnétique de Péron,* près de Clintonville, à peu de distance du lac Champlein (États-Unis); à cassure lamelleuse en divers sens, et inégale dans d'autres; à poussière rouge; mêlé de parties pierreuses rouges qui paraissent être du feld-spath. — Ce minerai se trouve en très grandes couches : il alimente des usines qui fournissent du fer de la plus parfaite qualité.

(5) *Minerai magnétique de Villefranche* (Aveyron); amorphe, zoné de gneiss; à poussière grise. — Il donne 0,61 de fonte à l'essai, et une scorie d'un gris-noir, et recouverte d'un enduit cuivreux; ce qui annonce la présence d'une petite quantité de titane; mais il n'est pas mélangé de peroxide de fer.

(6) *Minerai magnétique du Vigan* (département de l'Hérault); zoné avec une roche granitoïde blanche. Il forme des couches puissantes dont on voit les affleuremens près des portes de la ville.

D. *Franklinite.* — La *franklinite* ressemble beaucoup à l'oxide magnétique. Elle est en grains ou en masses amorphes présentant quelques facettes cristallines qui paraissent appartenir à un octaèdre régulier. Elle est noire et métalloïde. Sa poussière est d'un rouge-brun foncé. Sa cassure est conchoïde luisante. — Sa densité est de 5,09. — Elle est magnétique, mais non magnéti-polaire; peu attaquable par l'acide muriatique à froid; mais elle s'y dissout aisément à l'aide de la chaleur : pendant la dissolution il se développe une faible odeur de chlore, et le fer se trouve tout entier à l'état de peroxide dans la liqueur. Caractères.

Digitized by Google

Gisemens. La *franklinite* forme la masse principale d'un banc épais fort étendu qui fait partie d'un terrain de transition dans le *New-Jersey,* principalement près de Franklin et de Sparte. elle est accompagnée d'oxide de zinc manganésifère, de quarz, de chaux carbonatée laminaire blanche, de grenat verdâtre, de pyroxène, etc. On y a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,66 | 0,99 |
| Oxide rouge de manganèse.. | 0,16 | |
| Oxide de zinc..... | 0,17 | |

mais le fer y est réellement pour la plus grande partie à l'état de protoxide, et le manganèse à l'état de deutoxide. Sa composition est représentée par la formule $(\dot{f}, \dot{Zn})(\dot{\dot{Fe}}, \dot{\dot{\dot{Mn}}})$.

ARTICLE III. — *Minéraux sulfurés et tellurés.*

A. *Sulfures de fer, pyrites.* — On doit distinguer au moins quatre sortes de pyrites : la pyrite commune, la pyrite blanche, et deux pyrites magnétiques.

Gisemens. 1°. La *pyrite commune* est très abondamment répandue dans la nature; elle se trouve dans tous les terrains, et il y a même quelques raisons de croire qu'elle se forme encore journellement dans les tourbes. — Elle est d'un jaune de laiton, éclatante. Sa p. s. est de 4,83. — Sa forme primitive est le cube. — Au chalumeau, seule dans le matras, elle donne du soufre. Par le grillage elle laisse aussi dégager du soufre, et souvent, vers la fin, un sublimé rougeâtre moins volatil qui paraît être du sulfure d'arsenic. — Elle est inattaquable par l'acide muriatique et par l'acide sulfurique. — C'est le persulfure de fer $FS^2$.

Caractères. Caractères. 2°. La *pyrite blanche* a exactement la même composition que la pyrite commune; mais elle en diffère totalement par sa forme, qui est un prisme droit rhomboïdal dont les angles sont de 106°,2 et 73°,58, et dans lequel la hauteur est à la moitié de la grande diagonale à peu près : : 25 : 37. — Sa p. s. est de 4,75. — Elle est d'un jaune beaucoup plus pâle que la pyrite commune. — Il y a des pyrites blanches qui se conservent bien à l'air; mais la plupart s'effleurissent et se transforment en sulfate. M. Berzelius croit que ces dernières sont

Digitized by Google

mélangées mécaniquement de protosulfure de fer qui n'a pas encore été trouvé isolé.

B. Les *pyrites magnétiques* sont des combinaisons de protosulfure et de persulfure de fer : il paraît qu'il en existe plusieurs, mais on n'en connaît bien que deux. — Les pyrites magnétiques sont d'un jaune de bronze foncé; elles se ternissent à l'air. Leur cassure est inégale. Elles font mouvoir le barreau aimanté, ce qui les distingue des pyrites ordinaires. — Leur p. s. est d'environ 4,52. — Celles qui sont cristallisées ont pour forme primitive un prisme hexaèdre régulier, dans lequel la hauteur est à l'apothème à peu près : : 23 : 10. Caractères.

Au chalumeau, seules dans le matras, elles n'éprouvent aucune altération; dans le tube ouvert elles dégagent de l'acide sulfureux sans trace de sublimé rouge. — Elles sont attaquables par l'acide muriatique, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré et dépôt de soufre.

| | Commune. (1) | Commune. (2) | Blanche. (3) | Magnétique. (4) | Magnétique. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer. . . . . | 0,457 | 0,205 | 0,451 | 0,599 | 0,564 |
| Soufre. . . . . | 0,543 | 0,245 | 0,534 | 0,401 | 0,436 |
| Argile. . . . . | ..... | 0,130 | 0,015 | ..... | ..... |
| Phosphate de chaux. . | ..... | 0,350 | ..... | ..... | ..... |
| Carbonate de chaux. . | ..... | 0,070 | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Pyrite commune* cristallisée.

(2) *Pyrite commune de Wissant* (département du Pas-de-Calais); rognons arrondis, composés de chaux phosphatée compacte noire, cloisonnée de pyrite jaune éclatante. Son gisement est dans les argiles de la craie.

(3) *Pyrite blanche*. (M. Berzelius.)

(4) *Pyrite magnétique*. (M. Stromeyer.) Sa formule est $FS^2 + 6FS$.

(5) *Pyrite magnétique des Pyrénées*. (M. Stromeyer.) Sa formule est $FS^2 + 2FS$.

Digitized by Google

C. *Sulfates de fer.* —On trouve parmi les minéraux quatre composés différens d'oxide de fer et d'acide sulfurique; ils proviennent évidemment de l'altération des pyrites, occasionée par un contact prolongé de l'air et de l'eau.

| | Sel neutre. (1) | Sel rouge. (2) | Sel terreux (3) | Ocre de rue (4) |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . . . | 0,254 | 0,103 | ..... | ..... |
| Peroxide de fer. . . . . | ..... | 0,238 | 0,625 | 0,730 |
| Acide sulfurique. . . . . | 0,290 | 0,326 | 0,160 | 0,030 |
| Eau.. . . . . | 0,456 | 0,333 | 0,215 | 0,240 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Sulfate neutre;* d'un vert bleuâtre pâle, cristallisé en prisme oblique rhomboïdal d'environ 82°,30 à 99°,30′, et dont la base est inclinée sur les faces d'environ 82 à 108°. Sa p. s. est de 1,84. Il se forme en abondance dans les terrains de lignite. Sa formule est $fS^3 + 6Aq$.

(2) *Sulfate rouge.* C'est un sel double à base de protoxide et de peroxide, dont la formule est $fS^3 + 3FS^3 + 12Aq$.

(3) *Sulfate terreux, pittizite* (M. Berzelius); jaune brunâtre, résinoïde ou terreux, compacte, mamelonné ou terreux. Sa formule est $F^2S + 2Aq$.

(4) *Ocre de rue;* matière pulvérulente d'un jaune-brun, qui provient de la décomposition du sel neutre, causée par le contact de l'air.

Les sulfates de fer sont souvent mélangés ou combinés avec des sulfates à base d'alumine, de manganèse, de chaux, de zinc, etc. En voici trois exemples :

Digitized by Google

| | Alun de plume. (1) | Botryolite. (2) | Misy. (3) |
|---|---|---|---|
| Sulfate de fer. . . . . | 0,259 | 0,399 | 0,425 |
| Sous-sulfate de fer . . . . . | ..... | 0,069 | ..... |
| Sulfate d'alumine. . . . . | 0,293 | ..... | 0,054 |
| — de magnésie. . . . . | 0,025 | 0,171 | ..... |
| — de chaux . . . . . | ..... | 0,067 | ..... |
| — de zinc. . . . . | ..... | ..... | 0,060 |
| — de cuivre . . . . . | ..... | ..... | 0,031 |
| — de manganèse. . . . . | ..... | ..... | 0,034 |
| Eau. . . . . | 0,423 | 0,294 | 0,396 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Alun de plume;* en faisceaux fibreux, d'un très beau blanc, et luisant comme la soie, ressemblant à l'amiante, soluble dans l'eau. Sa formule est $2fS^3 + 3AlS^3 + 12Aq$.

(2) *Botryolite de Fahlun* en Suède (M. Haidenger); d'un rouge-hyacinthe ou d'un jaune d'ocre, transparent, tendre. Sa forme ordinaire est le prisme rhomboïdal oblique dont l'angle obtus est de 119°,56, et l'inclinaison des faces sur la base de 113°,37. Les cristaux sont groupés en masses botryoïdes. Sa p. s. est de 2,039. Il se dissout lentement dans l'eau : sa composition paraît être variable.

(3) *Misy du Ramelsberg*, près de Goslar (M. Dumesnil); d'un vert foncé, à cassure terreuse.

D. *Tellurure, tellure natif.* — Le tellurure de fer est très rare. On le trouve à Fazbay, près de Zalathna en Transylvanie, accompagné d'or, etc., en petites veines, dans un terrain de schiste et de diorite. — Il est en grains fins ou en petits cristaux aplatis qui offrent des prismes hexagones élargis dans un sens et terminés par des facettes annulaires. Il est d'un blanc d'étain ou d'un gris d'acier, tendre et fragile. — Sa p. s. varie de 5,7 à 6,6. — Klaproth y a trouvé : Gisements. Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Fer. . . . | 0,0720 | 1,000 |
| Tellure. | 0,0025 | |
| Or. . . . . | 0,9255 | |

Digitized by Google

Il renferme par conséquent plus de 5 atomes de tellure pour 1 atome de fer.

M. Shépart a annoncé avoir trouvé dans le comté de Guilford, aux États-Unis d'Amérique, un morceau de tellurure de fer pesant plus de 14k,9, et qui offre des cristaux dont la forme est l'octaèdre régulier. Mais il n'a pas été fait d'analyse de ce minéral.

### ARTICLE IV. — *Minéraux phosphorés et arséniés.*

Gisements. A. *Phosphates.* — Il y a plusieurs *phosphates de fer natifs.* Ces minéraux ne se rencontrent jamais en grandes masses; mais ils se trouvent souvent mélangés en petites quantités dans un grand nombre de minerais qu'ils rendent inexploitables. — Les phosphates de fer sont le plus souvent à base de protoxide; mais il y en a qui renferment à la fois du protoxide et du peroxide. Enfin on en connaît aussi qui sont à base de protoxide de fer et de protoxide de manganèse. — Les phosphates de protoxide de fer hydreux bien purs sont d'un gris clair ou incolores; mais ils deviennent bleus au contact de l'air, et ils se transforment en phosphates doubles de protoxide et de peroxide. — Au chalumeau, sur le charbon, les phosphates de fer se réduisent en un grain cassant d'un gris d'acier.

Caractères.

Composition.

| | Cornouailles (1) | Ulmann. (2) | Haute-Vienne. (3) | Alleyras. (4) | Louisiane. (5) | Bodemais. (6) | Haute-Vienne. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Protox. de fer | 0,412 | 0,635 | 0,560 | 0,430 | 0,298 | 0,455 | 0,319 |
| — de mang. | ..... | ..... | ..... | 0,003 | 0,053 | ..... | 0,326 |
| Acid. phosph | 0,312 | 0,277 | 0,273 | 0,231 | 0,200 | 0,308 | 0,328 |
| Eau.. . . . . | 0,275 | 0,086 | 0,165 | 0,324 | 0,278 | 0,237 | ..... |
| Ox. de cuivre | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,032 | ..... | ..... |
| Argile. . . . | ..... | ..... | ..... | 0,006 | 0,130 | ..... | ..... |
| Phosphate de chaud. . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,032 |
| | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,994 | 0,991 | 1,000 | 1,005 |

(1) *Fer phosphaté de Sainte-Agnès* (Cornouailles), *vi-*

Digitized by Google

*vianite*. (M. Stromeyer.) Sa formule est $f^8P^{15} + 20Aq$. Le *fer phosphaté d'Ekatzberg*, analysé par Klaproth, a la même composition.

(2) *Fer phosphaté d'Ulmann* dans le pays de Sayn, *grun eisenstein* (Karsten); en nodules ou en couches minces dans un filon de minerai de fer, accompagné de *braun eisenstein*; d'un vert-poireau foncé. Sa p. s. est de 3,50, si tout le fer y est à l'état de protoxide. Sa formule est $f^4P^5 + 2Aq$.

(3) *Fer phosphaté d'Anglar* (Haute-Vienne); en masses rayonnées ou compactes, d'un gris taché de bleu, nacré, légèrement translucide. Il est disséminé dans du peroxide de manganèse amorphe. Sa formule est $f^4P^5 + 4Aq$.

(4) *Fer phosphaté d'Alleyras* (Haute-Loire); en rognons disséminés dans une argile micacée, limoneuse. Il est d'un gris bleuâtre ayant l'éclat corné et lamellaire à l'intérieur, pulvérulent et d'un bleu pâle à l'extérieur, tendre, mais tenace, plus facile à écraser qu'à briser. Sa poussière est blanche; mais elle devient promptement d'un beau bleu d'azur par son exposition à l'air et à la lumière. Sa formule est $f^4P^5 + 12Aq$, qui donne exactement :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de fer..... | 0,4388 | 1,0000 |
| Acide phosphorique. | 0,2228 | |
| Eau..... | 0,3384 | |

(5) *Fer phosphaté de la Louisiane*; amorphe, d'un bleu pâle et sale, à cassure terreuse. Il se trouve disséminé dans une argile tourbeuse. Sa formule est $(f, Mn)^4P^5$, indépendamment de l'eau de cristallisation.

(6) *Fer phosphaté de Bodemnais* en Bavière. Sa formule est $f^3P^5 + 6A$.

*Nota*. On trouve dans le département de la Haute-Vienne un grand nombre de minéraux composés de phosphate de fer, de phosphate de manganèse et d'eau, en proportions diverses.

(7) *Fer phosphaté manganésifère anhydre* de la Haute-Vienne (M. Berzelius); amorphe, d'un brun foncé rougeâtre, luisant à l'intérieur, à cassure lamelleuse, trans-



Digitized by Google

lucide sur les bords, raie le verre. Sa p. s. est de 3,66. — Au chalumeau, sur le charbon, il se fond facilement en une boule noire très magnétique. On le trouve en veines dans une roche primitive. Sa formule est $f^6P^5+Mn^4P^5$.

Gisemens. B. *Arséniure.* — On trouve ce minéral abondamment à Reichenstein en Silésie, dans une roche serpentineuse, et on l'exploite pour en extraire de l'arsenic. Son système cristallin est prismatique. Klaproth y avait trouvé 0,38 de fer et 0,62 d'arsenic; mais il a donné à MM. Karsten et Hoffmann les résultats suivans :

Composition.

| | M. Karsten. | | M. Hoffmann. |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,324 | — | 0,281 |
| Arsenic.. | 0,659 | — | 0,660 |
| Soufre... | 0,017 | — | 0,020 |
| Gangue.. | ..... | — | 0,022 |
| | 1,000 | | 0,983 |

M. Karsten dit qu'il contient de la pyrite magnétique que l'on peut en séparer au moyen du barreau aimanté : dans ce cas l'espèce renfermerait 2 atomes de fer et 3 atomes d'arsenic; mais M. Hoffmann conclut de son analyse, que le minéral de Reichenstein est l'arsenic $Fe\ As^2$, mélangé de 0,0526 de pyrite commune.

Caractères. C. *Arsénio-sulfure, mispickel.* — Le *mispickel* est d'un gris-blanc métallique, à cassure grenue. Sa forme primitive est un prisme droit rhomboïdal dont les angles sont de 111°,12 et 68°,48, et dans lequel la hauteur est à la moitié de la grande diagonale à peu près : : 6 : 5. — Sa p. s. est de 5,6. — Au chalumeau, seul dans le matras, il donne d'abord du sulfure rouge d'arsenic, puis du sublimé noir, enfin de l'arsenic métallique; le résidu paraît être de la pyrite magnétique. Sur le charbon il dégage une fumée épaisse d'arsenic et se fond en une boule qui offre l'apparence de la pyrite magnétique. — Il est inattaquable par l'acide muriatique. On le trouve dans les terrains anciens. — Il est composé de :

Composition.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Fer..... | 0,335 | 1,000 |
| Arsenic.... | 0,465 | |
| Soufre..... | 0,200 | |

Sa formule est $FA^2 + FS^3$.

D. *Arséniates.* — Les combinaisons du fer et de l'acide arsénique sont en très grand nombre; mais les minéraux qu'elles contiennent ne se trouvent qu'en petite quantité et ne sont pas encore bien connus : on les rencontre principalement dans les filons qui renferment des arsénio-sulfures; il s'en trouve aussi dans quelques minerais de fer. Giesmeus.

Les *arséniates* de fer qui ont été rigoureusement analysés renferment à la fois du protoxide et du peroxide. On connaît aussi un minéral qui est composé d'arséniate et de sulfate de peroxide.

Au chalumeau, dans le matras, les arséniates de fer deviennent d'abord blancs jaunâtres en laissant dégager de l'eau, puis d'un vert sombre taché de rouge, en laissant dégager de l'acide arsénieux. Sur le charbon ils se fondent en une scorie grise métallique et magnétique, en répandant une grande fumée arsénicale.

| | Arséniate cubique. (1) | Brésil. (2) | Scorodite. (3) | Eisen-sinter. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,292 | 0,348 | 0,379 | 0,331 |
| Oxide de cuivre..... | 0,006 | trace. | ..... | ..... |
| — de manganèse..... | ..... | ..... | ..... | 0,006 |
| Acide arsénique..... | 0,378 | 0,508 | 0,621 | 0.261 |
| — phosphorique..... | 0,025 | trace. | ..... | ..... |
| — sulfurique..... | ..... | ..... | ..... | 0,100 |
| Eau..... | 0,186 | 0,155 | ..... | 0,293 |
| Phosphate d'alumine et gangue | 0,178 | 0,017 | ..... | ..... |
| | 1,065 | 1,028 | 1,000 | 0,991 |

(1) *Fer arséniaté cubique du Cornouailles* (M. Berzelius); en petits cristaux cubiques, d'un vert sombre. Sa p. s. est de 3,0. Sa formule est $f^3As^5 + F^3As^{10} + 18Aq$.

(2) *Fer arséniaté de Villa-Ricca* au Brésil (M. Berzelius); en petits cristaux indéterminables, transparent, d'un vert de sulfate de fer. On le trouve dans les ca-



Digitized by Google

vités d'un minerai de fer hydraté compacte. Sa formule est $f^3As^5 + 2F^3As^5 + 12Aq$. — M. Boussingault a rencontré la même espèce dans un filon de fer hydraté aurifère traversant un grunstein porphyrique à Loyasa, près de Marmato, dans la province de Popayan. Il est en masses poreuses d'un vert très pâle.

(3) *Fer arséniaté, scorodite de Saxe;* cristallisé en prisme rhomboïdal dont les angles sont d'environ 60 et 120°, et à sommets tétraèdres, d'un bleu verdâtre. Sa p. s. est de 3,2. Ce minéral contient de l'eau dont la proportion n'a pas été déterminée, et l'on ignore si le fer y est à l'état de protoxide, ou en partie à l'état de protoxide et de peroxide.

(4) *Arsénio-sulfate, eisensinster, eisenpecherz de Stollengange,* près de Freyberg (M. Stromeyer); compacte, rouge-brun, à cassure résineuse éclatante. — Au chalumeau, dans le matras, il donne de l'eau et de l'acide sulfureux sans sublimé d'arsenic. Sur le charbon il produit une épaisse fumée arsenicale.

### ARTICLE V. — *Minéraux silicés.*

*Silicates de fer.* — Le fer à l'état de protoxide ou de peroxide, seul ou associé à d'autres bases, forme avec la silice des combinaisons qui constituent une multitude de minéraux différens; mais nous ne nous occuperons que de ceux dans lesquels le fer se trouve en proportion considérable.

*Silicates de protoxide.*

| | Sydéro-schisolite (1) | Bisengerite. (2) | Chloro-pale. (3) | Finlande (4) | Yénite. (5) | Hédenbergite. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,702 | 0,478 | 0,353 | 0,341 | 0,550 | 0,261 |
| — de manganèse. | ..... | 0,008 | 0,020 | ..... | 0,030 | 0,030 |
| Magnésie.. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,050 | ..... | |
| Chaux. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,120 | 0,209 |
| Alumine. . . . . | 0,041 | 0,055 | 0,010 | 0,062 | 0,006 | ..... |
| Silice. . . . . | 0,163 | 0,275 | 0,460 | 0,438 | 0,280 | 0,490 |
| Eau. . . . . | 0,075 | 0,117 | 0,180 | 0,070 | ..... | ..... |
| | 0,981 | 0,933 | 1,023 | 0,961 | 0,986 | 0,990 |

Digitized by Google

| | Hipersthène. (7) | Pyrosmalithe. (8) | Cronstedtite (9) | Almandin. (10) | Grenat. (11) | Grenat. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,245 | 0,218 | 0,589 | 0,397 | 0,288 | 0,230 |
| — de manganèse. | ..... | 0,212 | 0,028 | 0,018 | 0,029 | 0,155 |
| Magnésie.. . . . . | 0,140 | .. .. | 0,051 | ..... | 0,060 | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,015 | 0,012 | ..... | ..... | 0,015 | 0,041 |
| Alumine.. . . . . | 0,023 | ..... | ..... | 0,196 | 0,201 | 0,191 |
| Silice.. . . . . | 0,545 | 0,359 | 0,225 | 0,396 | 0,410 | 0,425 |
| Eau. . . . . | ..... | 0,059 | 0,107 | ..... | ..... | ..... |
| Sous-muriate de fer. | ..... | 0,140 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,968 | 1,000 | 1,000 | 1,097 | 1,003 | 1,012 |

| | Chamoisite. (13) | Sixte. (14) | Andréasberg. (15) | Kuchellite. (16) | Saint-Brieux. (17) | Terre de Véroue (18) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,605 | 0,440 | 0,270 | 0,320 | 0,234 | 0,175 |
| Peroxide de fer.. . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,488 | ..... |
| Protox. de mangan. | ..... | 0,005 | ..... | 0,350 | ..... | ..... |
| Magnésie.. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,070 |
| Chaux. . . . . | ..... | ..... | 0,027 | ..... | ..... | ..... |
| Soude. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | trace. |
| Alumine.. . . . . | 0,078 | 0,072 | 0,060 | ..... | 0,133 | 0,013 |
| Silice.. . . . . | 0,143 | 0,114 | 0,410 | 0,325 | 0,110 | 0,677 |
| Eau, etc. . . . . | 0,174 | 0,203 | 0,233 | ..... | ..... | 0,063 |
| Carbonate de chaux. | ..... | 0,108 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| — de magnésie. . | ..... | 0,058 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Gangue. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,035 | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,995 | 1,000 | 0,998 |
| Fonte. . . . . | ..... | 0,319 | ..... | ..... | 0,525 | ..... |

| | Paris. (19) | Terre de Chypre. (20) | Hyalosidérite. (21) | Allemagne. (22) | La Hève. (23) | Krokidolite. (24) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,247 | 0,205 | 0,297 | 0,196 | 0,195 | 0,339 |
| Protox. de mangan.. | ..... | ..... | 0,005 | ..... | ..... | 0,002 |
| Magnésie.. . . . . | 0,166 | 0,015 | 0,324 | 0,038 | ..... | 0,023 |
| Chaux. . . . . | 0,033 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Potasse.. . . . . | 0,017 | 0,018 | 0,028 | 0,053 | 0,106 | ..... |
| Soude. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,070 |
| Alumine.. . . . . | 0,011 | 0,120 | 0,022 | 0,055 | 0,069 | ..... |
| Silice.. . . . . | 0,400 | 0,515 | 0,316 | 0,461 | 0,497 | 0,508 |
| Eau, etc. . . . . | 0,126 | 0,080 | ..... | 0,089 | 0,120 | 0,056 |
| Gangue. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,115 | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,953 | 0,992 | 1,007 | 0,987 | 0,998 |

Digitized by Google

(1) *Sydéroschisolite* (M. Wernekinck); cristallisée en petits prismes à six pans noirs et brillans, à poussière verte. Sa p. s. est de 3. On l'a trouvée au Conghonas-de-Campo au Brésil, dans une pyrite magnétique. Les bases contiennent plus de deux fois autant d'oxigène que la silice.

(2) *Hisengérite de Riddarhyttan* en Wermeland. (Hisenger.) M. Berzelius suppose qu'elle n'est essentiellement composée que de silicate de fer; mais d'après l'analyse on trouve pour sa formule : AS + 4 fS + 4 Aq. Selon M. Haidinger, elle est composée de :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de fer magnétique. | 0,4439 | 1,0139 |
| Silice..... | 0,3630 | |
| Eau..... | 0,2070 | |

et sa formule est $f^3S^3 + 3\ F^2S^3 + 12$ Aq. Substance noire, lamelleuse. P. s. 3,045.

(3) *Chloropale* (M. Brandes); compacte ou terreuse, d'un vert-pistache, opaque ou translucide; on la trouve à Unghvar dans des trachites décomposés. Sa p. s. est de 2,000. Sa formule est $fS^3 + 3$ Aq.

(4) *Minéral de Finlande* (M. Hess), trouvé en Finlande en veines dans le cuivre pyriteux ou dans la pierre calcaire; d'un noir verdâtre, opaque, doué de l'éclat gras. Sa p. s. est de 27. Il contient 0,030 d'oxide de cuivre compris dans la perte. La silice contient un peu moins de deux fois autant d'oxigène que les bases.

(5) *Yénite* ou *Ilvaïte* (Collet-Descotils). Ce minéral a été découvert à l'île d'Elbe par M. Lelièvre. Il est noirâtre, à cassure inégale vitreuse. Sa forme primitive est un prisme rhomboïdal droit dont les angles sont d'environ 111°,30 et 68°,30. Sa p. s. est de 3,82 à 4,06. Il n'est pas magnétique, mais il le devient lorsqu'on le chauffe à la flamme d'une bougie. Il fond en émail noir au chalumeau. Il fait gelée avec les acides. Sa formule est 4fS + CS.

(6) *Hédenbergite de Morsmorsgrufa* en Suède (M. H. Rose); d'un vert noirâtre, amorphe, à cassure feuilletée, divisible en prismes rhomboïdaux, rayé par la chaux fluatée.

Digitized by Google

Sa p. s. est de 3,15. Sa formule est $fS^3 + CS^3$ : c'est un pyroxène ferrifère.

(7) *Hyperstène* (Klaproth); d'un noir bronzé métalloïde, divisible en prismes droits rhomboïdaux dont les angles sont d'environ 82 et 98°. P. s. 3,38. Sa formule est $fS^3 + MgS^3$ : c'est encore un pyroxène.

(8) *Pyrosmalithe de Vermeland* en Suède (Hisenger); brun jaunâtre, ou jaune verdâtre, opaque, demi dur, cristallise en prismes hexaèdres tronqués. P. s. 3,08. — Il se fond au chalumeau en un globule noir magnétique, avec dégagement de vapeurs muriatiques; il est facilement attaquable par les acides. — M. Hisenger le considère comme un mélange de pyroxène $fS^3 + MnS^3$ et de sous-muriate de fer contenant de l'eau de cristallisation. — On l'a trouvé dans une mine de fer magnétique; il est accompagné de spath calcaire et d'amphybole.

(9) *Cronstedtite de Przibram* en Bohème (M. Steinman); d'un noir de jais, à poussière verte, cristallisé en prismes hexaèdres divisibles parallèlement à leur axe en lames minces et flexibles. P. s. 3,35. Sa formule est $6fS + (Mg, Mn)S + 9Aq$.

(10) *Almandin de Fahlun* en Suède (Hisenger); d'un brun rougeâtre foncé, cristallisé en dodécaèdre rhomboïdal. P. s. 4,2. Fusible au chalumeau en un globule noir magnétique. On le trouve dans les mines de cuivre; il est accompagné de chlorite. Sa formule est $fS + AS$.

(11) *Grenat de Halland* (M. Vachmester); d'un rouge clair violacé, translucide sur les bords, raie le quarz, à cassure unie et inégale. P. s. 4,188. Sa formule est $AS + (f, Mg, Mn, Ca)S$.

(12) *Grenat de New-York* (M. Vachmester); d'un rouge violacé sombre, brillant, cristallisé en dodécaèdre rhomboïdal, raie le quarz. P. s. 3,90. Il a pour gangue un schiste très micacé. Sa formule est $AS + (f, Mn, Ca)S$.

(13) *Chamoisite du Valais;* compacte, d'un gris foncé verdâtre, à cassure inégale quelquefois grenue et presque terreuse, assez dure, très fortement magnétique. P. s. 3,0 à 3,4. Elle fait gelée avec les acides. On la trouve en cou-

Digitized by Google

ches peu étendues, mais épaisses, dans un calcaire grisâtre coquillier. Elle est ordinairement intimement mélangée de ce calcaire. On l'exploite pour l'usine d'Ardon, et elle produit d'excellent fer. Sa formule est $f^3Al + 2fS + 4Aq$.

(14) *Minerai de fer de la vallée de Sixte* en Savoie. Grains arrondis très petits, d'un gris sombre, empâtés dans une matière de même couleur, et mêlés de calcaire blanc et de pyrites, légèrement magnétique, complètement attaquable par l'eau régale. Il est analogue à la *chamoisite*.

(15) *Minéral* trouvé dans la mine dite *Siberner-Bank* près d'*Andréasberg* (M. Duménil); d'un jaune-serin, tendre, à cassure inégale éclatante, gras au toucher, happant à la langue. Il répand l'odeur argileuse sous l'insufflation. Sa p. s. est de 2,20. Sa formule est à peu près $(Al, Ca)S^3 + 2fS^2 + 6Aq$.

(16) *Knébellite* (M. Dobereiner); compacte, tenace, grisâtre, verdâtre ou brunâtre. Sa composition se rapporte à peu près à la formule $fS + MnS$.

(17) *Minerai de fer de Saint-Brieux* (Côtes-du-Nord); noir, sans éclat, à structure en partie oolitique, en partie schisteuse, très fortement magnétique, mais non magnétipolaire, facilement attaquable par l'acide muriatique. Il est mêlé intimement d'une substance charbonneuse noire. Il contient environ 0,003 d'oxide de chrôme, et il est mêlé mécaniquement d'une matière pierreuse rougeâtre. Il forme une couche très étendue et très puissante dans un terrain de transition. C'est un alumino-silicate de fer mêlé ou combiné avec de l'oxide de fer magnétique.

(18) *Terre de Vérone* prise dans le commerce, et de première qualité. On sait qu'elle est employée comme couleur verte. Elle n'est que très difficilement attaquée par les acides. Sa composition est représentée par la formule $AS^4 + 4MS^6 + 6fS^4 + 8Aq$. Du reste la composition de ce minéral varie beaucoup : Klaproth et Vauquelin ont trouvé beaucoup de potasse dans les échantillons qu'ils ont analysés.

(19) *Chlorite de Paris*. Grains verts grisâtres de la grosseur d'une tête d'épingle, disséminés dans le calcaire grossier de Paris. Ils sont inattaquables par l'acide muria-

Digitized by Google

tique à froid; mais à chaud ils font gelée avec les acides forts. Leur composition est exprimée par la formule $KS^2 + 2\,CS^2 + 2AS^2 + 27\,MgS^2 + 24\,fS$.

(20) *Terre de Chypre* (Klaproth); employée comme couleur verte.

(21) *Hyalosidérite du Kaiserthul* dans le Brisgau (M. Walchner); cristallisé en prismes. Il est d'un brun métalloïde. Sa cassure est conchoïde. Son éclat est vitreux. Il est translucide, et paraît d'un rouge-hyacinthe par réfraction. Sa p. s. est de 2,875.

(22) *Chlorite d'Allemagne.* — Grains verts très petits, irréguliers, disséminés dans une craie d'Allemagne. Ils sont inattaquables par l'acide muriatique à froid; mais ils font gelée avec l'eau régale. Dans ce minéral l'oxigène des bases est à l'oxigène de la silice : : 2 : 5.

(23) *Chlorite du Havre.* — Grains verts grisâtres disséminés dans la craie au cap la Hève, près du Havre, et qui accompagnent souvent la chaux phosphatée nodulaire. Sa composition conduit à la formule $2KS^3 + SFS^3 + 4AS^2$.

(24) *Krokidolite des bords du fleuve Orange* en Afrique (M. Stromeyer); c'est le *blaueisenstein* examiné par Klaproth. On en trouve aussi en Norwége dans la syénite, et en Groenland. Elle est fibreuse; ses fibres sont parallèles, et présentent des angles de 106°. Elle se divise avec une grande facilité en fils aussi fins que des fils d'araignée. Ces fils sont très flexibles, très élastiques, et jouissent d'une ténacité singulière pour une substance minérale. Ils sont d'un beau bleu de lavande, transparens, brillans comme de la soie, doux au toucher. Ils se fondent avec un extrême facilité en verre noir opaque. La *krokidolite* est inattaquable par les acides les plus forts. Sa p. s. est de 3,20. Elle est souvent mélangée de fer oxidulé.

Digitized by Google

## *Silicates de peroxide.*

| | Thraulite (1) | Felbol. (2) | Nontronite. (3) | Nontronite. (4) | Pinguit. (5) | Arfwedsonite. (6) | Achmite. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Perox. de fer. | 0,509 | 0,235 | 0,290 | 0,302 | 0,356 | 0,351 | 0,313 |
| Ox. de mang. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,001 | 0,083 | 0,011 |
| Soude.. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,104 |
| Chaux. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,015 | 0,007 |
| Magnésie. . . | ..... | ..... | 0,021 | 0,023 | 0,004 | ..... | ..... |
| Alumine. . . | ..... | 0,030 | 0,036 | 0,040 | 0,018 | 0,025 | ..... |
| Silice. . . . . | 0,313 | 0,464 | 0,440 | 0,407 | 0,369 | 0,505 | 0,553 |
| Eau.. . . . . | 0,191 | 0,245 | 0,187 | 0,230 | 0,251 | 0,009 | ..... |
| Argile. . . . | ..... | ..... | 0,012 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,013 | 0,974 | 0,986 | 1,002 | 0,999 | 0,988 | 0,988 |

| | Isopyre. (8) | Grenat. (9) | Grenat. (10) | Grenat. (11) | Grenat. (12) | Grenat. (13) | Staurotide. (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Perox. de fer. | 0,201 | 0,291 | 0,255 | 0,205 | 0,258 | 0,252 | 0,185 |
| Ox. de mang. | ..... | 0,071 | ..... | 0,040 | ..... | 0,046 | 0,003 |
| Potasse. . . . | ..... | 0,009 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Chaux. . . . | 0,154 | 0,269 | 0,330 | 0,295 | 0,218 | 0,180 | ..... |
| Magnésie. . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,124 | 0,050 | ..... |
| Alumine. . . | 0,139 | ..... | 0,064 | 0,069 | 0,028 | 0,044 | 0,522 |
| Silice. . . . . | 0,471 | 0,352 | 0,345 | 0,402 | 0,367 | 0,372 | 0,270 |
| Acid. muriat. | ..... | 0,008 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Eau.. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,050 | ..... |
| Ox. de cuivre | 0,019 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,984 | 1,000 | 0,994 | 1,011 | 0,995 | 0,994 | 0,980 |

(1) *Thraulite, silicate de Bodemnais* en Bavière (M. Kobell). Il est attaquable par les acides. Sa formule est $FS + Aq$.

(2) *Felbol d'Halsbruck*, près de *Freyberg* (M. Kersten); compacte, tendre, facile à briser, doux au toucher. Il prend de l'éclat par le frottement, et ne happe pas à la langue. Il est d'un brun nuancé et mat. Sa p. s. est de 2,249. Les acides l'attaquent facilement, et en séparent de la silice semi gélatineuse. Sa formule est $FS^3 + 3Aq$.

(3) *Nontronite* du département de la Dordogne; compacte, d'un jaune-paille, ou d'un beau jaune-serin, à

Digitized by Google

cassure inégale et matte, opaque, onctueuse au toucher, très tendre : elle prend le poli sous le frottement de l'ongle. Lorsqu'on la plonge dans l'eau elle absorbe 0,10 de ce liquide et elle devient translucide sur les bords. Chauffée dans un tube de verre elle perd de l'eau à une faible chaleur, et elle devient d'un rouge d'ocre sale. Elle est facilement attaquable par l'acide muriatique. Sa formule est $MgS^3 + AlS^3 + 10FeS^3$, indépendamment de l'eau de cristallisation. La nontronite se trouve en rognons de la grosseur du poing, disséminée dans un gîte de minerai de manganèse qui fait partie de la formation du grès rouge.

(4) *Nontronite de Villefranche* (départemnt de l'Aveyron) (M. Dufrenoy); compacte, à cassure esquilleuse, d'un vert jaunâtre, opaque. On la trouve en petits amas dans le grès placé à la séparation du granite et du lias. Elle est accompagnée de calamine et de galène.

(5) *Pinguit de Wolkenstein* dans l'Erzgebirge (M. Kersten). Il est d'un vert-serin passant au vert d'huile. Il a l'éclat gras. Sa cassure est conchoïde, esquilleuse ou inégale. Sa p. s. est de 3,015. Par la calcination il devient brun et laisse dégager de l'eau pure. Il est attaqué par l'acide muriatique bouillant, avec résidu de silice semi gélatineuse. Il contient 0,061 de protoxide de fer. Les quantités d'oxigène que renferment les oxides de fer, la silice et l'eau, sont entre elles : : 1 : 2 : 2.

(6) *Arfwedsonite de Kangarluarzuk* en Groenland (M. Thomson); d'un noir pur, cristallin, en prismes quadrangulaires obliques, dont les angles sont de 123°55 et 56°,5'. Sa p. s. est de 3,37. Sa formule est $4FS^3 + MnS^3$.

(7) *Achmite* (M. Strœm); d'un brun-noir tirant sur le rougeâtre, cristallisée en prismes rhomboïdaux très allongés, à arètes tronquées. Sa p. s. est de 3,24. Sa formule est $NS^3 + 2FS^3$. Elle se trouve à Egers, à 5 lieues de Kongsberg en Norwége, dans un granite.

(8) *Isopyre* (M. Turner); vitreuse, d'un noir grisâtre, opaque, translucide, faiblement magnétique. S. p. s. est de 2,9. Elle est attaquable par les acides, mais difficilement. On la trouve en petites masses amorphes, dans les gra-

Digitized by Google

nites de la partie occidentale du Cornwall. Le fer doit s'y trouver en partie à l'état de protoxide.

(9) *Grenat de Langbanshyttan* (M. Vachmester); jaune de gomme-gutte, translucide sur les bords, à cassure unie ou granuleuse, raie le verre, ne raie pas le quarz. Sa p. s. est de 3,95. Il est attaquable par l'acide muriatique. On le trouve en masse, et il est accompagné de rhotoffite et de chaux carbonatée. Sa formule est FS + (C, Mn) S.

(10) *Grenat mélanite* (Vauquelin); noir. Sa p. s. est de 3,71. Sa formule est (F,A) S + CS.

(11) *Grenat d'Arendal* (M. Vachmester); brun, opaque, peu éclatant, cristallisé en trapézoïde, raie à peine le quarz. Sa p. s. est de 3,665. Sa formule est (F, A) S + (C, Mn) S.

(12) *Grenat de Saala* (M. Bredberg); d'un vert jaunâtre, à cassure résineuse, cristallisé en trapézoïde. Il est accompagné de chaux carbonatée, de galène et de blende. Sa formule est (F, A) S + (C, Mg) S.

(13) *Grenat de Framont* (département des Vosges); d'un brun jaunâtre, opaque, peu dur, cristallisé en dodécaèdre, facilement attaquable par les acides. Il est en partie décomposé, et mêlé d'hydrate de fer : souvent la proportion de cet hydrate est considérable, c'est pourquoi on l'exploite comme minerai de fer pour les fourneaux de Framont. On le trouve en masse dans un terrain de transition.

(14) *Staurotide du Saint-Gothard* (Klaproth); cristallisée en prismes rhomboïdaux de 129°,20′ et 50,40, dont la hauteur est à côté de la base à peu près : : 4 : 3; rouge-brun, plus ou moins translucide. Elle raie le quarz. Sa p. s. est de 3,2 à 3,9. Sa formule est (A, F) S.

### ARTICLE VI. — *Minéraux carbonés.*

A. *Carbonate.* — Le *fer carbonaté* se trouve dans tous les terrains jusque dans la craie inclusivement. On en distingue deux variétés principales : 1°. le fer carbonaté cristallin ou *fer spathique*, et 2°. le fer carbonaté compacte.

Digitized by Google

1°. *Fer spathique.* — Le *fer spathique* n'existe que dans les terrains primitifs et de transition. — Quand il est pur il est d'un blanc un peu blond et nacré; mais il prend souvent une teinte jaunâtre ou brune par l'effet d'un commencement de décomposition. — Il cristallise en rhomboïdes dont l'angle est toujours un peu plus obtus que celui du rhomboïde de la chaux carbonatée. Il se présente souvent en masses lamellaires ou écailleuses. — Sa p. s. varie beaucoup; elle dépasse rarement 3,8. — Outre le carbonate de fer, le fer spathique contient toujours du carbonate de manganèse ou du carbonate de magnésie en proportions très variables, et quelquefois aussi, mais rarement, du carbonate de chaux. — Ses gangues ordinaires sont le quarz, la baryte sulfatée, des fragmens de gneiss, de schiste ou de roches talqueuses; et il est accompagné de pyrites de fer et de cuivre, de galène, de cuivre gris, de fer oxidé magnétique, etc.; mais il ne contient jamais d'acide phosphorique. — Il n'est pas attaquable par l'acide acétique; il l'est lentement par l'acide sulfurique et par l'acide muriatique. L'acide nitrique concentré et l'eau régale le dissolvent rapidement à chaud. Gisemens. Caractères.

Le carbonate de fer se décompose complètement à la chaleur blanche : il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxide de carbone, et le résidu contient à la fois du peroxide de fer et de l'oxide magnétique.— Il se décompose lentement à l'air, et même dans l'intérieur des filons : il brunit d'abord, et il finit par se transformer en un mélange de peroxide et d'hydrate de peroxide sans changer de forme. Il paraît qu'à mesure que le fer et le manganèse se suroxident ils se changent pour la plus grande partie en hydrates, et que l'acide carbonique qu'ils abandonnent se porte sur le carbonate de magnésie, et le transforme en bicarbonate qui, étant soluble est entraîné par l'eau. Les fers spathiques qui sont arrivés, spontanément au dernier terme de leur décomposition portent le nom de *mines douces :* les mines douces sont fort recherchées, parce que ce sont des minerais très riches, et d'excellente qualité. Altération.

Le carbonate de fer pur contient : Composition.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer métallique.... | 0,4747 | Protoxide.. | 0,6147 |
| Oxigène..... | 0,1400 | | |
| Acide carbonique.. | 0,3853 | ..... | 0,3853 |

mais on ne le trouve jamais tel dans la nature. Voici la composition des principales variétés qui ont été examinées.

| | Styrie. (1) | Rancié. (2) | Escourlegny. (3) | Bogota (4) | Pierre-Rousse. (5) | Allevard. (6) | Saint-George. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Protox. de fer | 0,563 | 0,535 | 0,530 | 0,530 | 0,526 | 0,520 | 0,505 |
| — de mang. | 0,033 | 0,065 | 0,006 | 0,008 | 0,017 | 0,025 | 0,080 |
| Magnésie... | 0,015 | 0,007 | 0,054 | 0,045 | 0,036 | 0,055 | 0,007 |
| Chaux.... | ..... | ..... | ..... | 0,010 | 0,010 | ..... | 0,017 |
| Acid. carbon | 0,389 | 0,393 | 0,410 | 0,387 | 0,372 | 0,400 | 0,381 |
| Gangue.... | ..... | ..... | ..... | 0,020 | 0,022 | ..... | 0,010 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,983 | 1,000 | 1,000 |
| Carb. de fer.. | 0,916 | 0,870 | 0,862 | 0,863 | 0,840 | 0,847 | 0,810 |
| — de mang. | 0,053 | 0,106 | 0,008 | 0,013 | 0,028 | 0,040 | 0,130 |
| — de magn. | 0,031 | 0,015 | 0,112 | 0,092 | 0,074 | 0,113 | 0,015 |
| — de chaux. | ..... | ..... | ..... | 0,018 | 0,018 | ..... | 0,035 |
| Gangue.... | ..... | ..... | ..... | 0,020 | 0,022 | ..... | 0,010 |
| | 1,000 | 0,991 | 0,982 | 1,006 | 0,982 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai | ..... | ..... | 0,450 | ..... | 0,400 | ..... | ..... |

| | Stahlberg (8) | Allevard. (9) | Bendorf. (10) | Allevard. (11) | Allevard. (12) | Autun. (13) | Grande-Fosse. (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Protox. de fer | 0,449 | 0,430 | 0,463 | 0,496 | 0,428 | 0,452 | 0,436 |
| — de mang. | 0,103 | 0,110 | 0,091 | 0,016 | ..... | 0,006 | 0,010 |
| Magnésie... | 0,016 | 0,023 | 0,045 | 0,081 | 0,154 | 0,122 | 0,128 |
| Chaux.... | 0,010 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Acid. carbon. | 0,370 | 0,380 | 0,384 | 0,407 | 0,418 | 0,404 | 0,426 |
| Gangue.... | 0,042 | 0,057 | 0,014 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,990 | 1,000 | 0,997 | 1,000 | 1,000 | 0,984 | 1,000 |
| Carb. de fer.. | 0,730 | 0,710 | 0,745 | 0,807 | 0,695 | 0,735 | 0,709 |
| — de mang. | 0,165 | 0,183 | 0,145 | 0,026 | ..... | 0,010 | 0,016 |
| — de magn. | 0,033 | 0,050 | 0,093 | 0,167 | 0,316 | 0,252 | 0,265 |
| — de chaux. | 0,019 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Gangue.... | 0,042 | 0,057 | 0,014 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,989 | 1,000 | 0,997 | 1,000 | 1,011 | 0,997 | 0,990 |
| Fonte à l'essai | ..... | ..... | 0,390 | 0,382 | 0,343 | ..... | 0,350 |

Digitized by Google

(1) *Fer spathique de Styrie*; laminaire, de couleur violacée. Sa formule est $10fC^2 + (Mg, Mn) C^2$.

(2) *Fer spathique de Rancié*, près Vicdessos. On le trouve en rognons ou en veines au milieu du fer hydraté manganésifère que l'on exploite à Rancié. Il est à lames moyennes, d'un blond assez foncé. Sa formule est $7fC^2 + (Mn, Mg) C^2$.

(3) *Fer spathique d'Escourleguy*, près Baigory (Basses-Pyrénées); de couleur blonde, à lames moyennes. Il forme un petit filon auprès du grand filon de Liquita. Sa formule est $6fC^2 + MgC^2$.

(4) *Fer spathique de Pacho*, à dix lieues de Santa-Fé de Bogota (Colombie); à lames moyennes, de couleur blonde au centre des morceaux, et violacée à la surface. Sa formule est la même que celle du minerai de Baigory.

(5) *Fer spathique de Pierre-Rousse*, près Vizille (Isère). Il se trouve en filons dans un gneiss micacé et quelquefois un peu talqueux. Il est à grandes lames d'un blond un peu violacé. Sa formule est $6fC^2 + (Mg, Mn, Ca) C^2$.

(6) *Fer spathique d'Allevard* (Isère); écailleux, de couleur blonde un peu grisâtre, variété dite *rives*. Elle contient souvent des grains de pyrites cuivreuses. Sa formule est $5fC^2 + (Mg, Mn) C^2$.

(7) *Fer spathique de Saint-George d'Heurtières* (Savoie), du filon de la grande fosse; à grandes facettes, d'un blond clair. Sa formule est à peu près $4fC^2 + (Mn, Ca, Mg) C^2$.

(8) *Fer spathique du Stahlberg*, près Musen dans le pays de Siegen; à grandes lames, d'un blond clair. Ce minerai forme un filon de plus de 60 mètres de puissance. Il produit dans les hauts-fourneaux la meilleure fonte d'acier que l'on connaisse. Cette fonte est aussi blanche, aussi lamelleuse et aussi éclatante que le zinc. Sa formule est la même que celle du minerai de Saint-George.

(9) *Fer spathique d'Allevard* (Isère); de couleur blonde. Sa formule est $4fC^2 + (Mn, Mg) C^2$.

(10) *Fer spathique de Bendorf* (rive droite du Rhin vis-à vis Coblentz); variété qualifiée de minerai de première qualité; à grandes lames, d'un blond clair, veinée de quarz

Digitized by Google

blanc. Il donne dans les hauts-fourneaux de la fonte blanche à grandes lames, éminemment propre à la fabrication de l'acier naturel. Sa formule est $5fC^2 + MgC^2 + MnC^2 = 6(f, Mn)C^2 + MgC^2$.

(11) *Fer spathique de la fosse du Rocher*, près d'Allevard; à grandes lames mêlées de lames moyennes : variété dite *maillat mêlé* de *Rives-Orgueilleux*. Sa formule est à peu près $3fC^2 + (Mg, Mn)C^2$ ou $4(f, Mn)C^2 + MgC^2$.

(12) *Fer spathique d'Allevard* (Isère); à grandes lames, de couleur blonde : variété dite *maillat*. Sa formule est $2fC^2 + MgC^2$.

(13) *Fer spathique des environs d'Autun* (Saône-et-Loire); à grandes lames, de couleur blonde. Sa formule est $2fC^2 + (Mg, Mn)C^2$.

(14) *Fer spathique de la Grande-Fosse*, près Vizille (Isère); lamelleux, divisible en grands rhomboïdes, de couleur blonde. Il se trouve en filon très puissant dans un gneiss micacé. — Il y a près de Vizille d'autres filons qui produisent un minerai tout semblable : tels sont ceux de *Pierre-Platte*, de *Sainte-Julie* et des *Halles*. Sa formule est $2fC^2 + (Mg, Mn)C^2$.

*Mines douces.*

| | Fayard. (1) | Fosse-Mazet. (2) | La Gargousse. (3) | Styrie. (4) | Articole. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer.. . . . | 0,796 | 0,800 | 0,827 | 0,600 | 0,600 |
| Oxide de manganèse. . | 0,035 | 0,022 | 0,036 | 0,050 | 0,104 |
| Magnésie.. . . . . | 0,010 | 0,014 | ..... | 0,020 | ..... |
| Chaux.. . . . . | ..... | ..... | 0,007 | 0,030 | 0,052 |
| Quarz et silice gélatineuse. . . . . | 0,048 | 0,044 | 0,032 | 0,100 | 0,086 |
| Perte par calcination.. | 0,111 | 0,120 | 0,097 | 0,160 | 0,139 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,999 | 0,960 | 0,981 |
| Fonte à l'essai. . . . . | ..... | ..... | 0,622 | ..... | 0,420 |

(1) *Mine douce du Fayard*, près Allevard. Elle porte

Digitized by Google

le nom de *maillat*, *brun* parce qu'au premier aspect elle paraît être composée de grandes lames comme le *maillat*.

(2) *Mine douce de la Fosse-Mazet*, près d'Allevard (de la Gargouze).

(3) *Mine douce de la Gargouze* (Aude).

(4) *Mine douce de Styrie*.

(5) *Mine douce d' Articole* (Isère).

2°. *Fer carbonaté compacte* ou *argileux*. — Le *fer carbonaté argileux* se trouve principalement dans les terrains de grès houiller; tantôt il s'y rencontre en couches minces et assez bien réglées : il est alors presque toujours très pauvre; tantôt il forme dans la houille et dans les argiles qui l'accompagnent, des rognons arrondis de toutes les grosseurs : ces rognons sont fort riches; leur centre est souvent occupé par de la houille, de la chaux carbonatée laminaire, ou par des pyrites, etc. Le fer carbonaté argileux existe aussi dans tous les terrains houillers calcaires; et dans les argiles qui sont interposées entre les assises de la formation de la craie; il paraît même qu'on le rencontre jusque dans la formation des argiles plastiques. Gisement.

Ce minéral est compacte, gris, gris noirâtre et même noir, à cassure grenue, quelquefois oolitique. Il contient ordinairement du carbonate de chaux, du carbonate de magnésie et du carbonate de manganèse, mais en proportion beaucoup moindre que le *fer spathique*. Il est intimement pénétré d'argile bitumineuse, et souvent de matière houillère. Il contient presque toujours une certaine quantité, quelquefois considérable, de phosphate de chaux ou de phosphate de fer, et il est mêlé mécaniquement de pyrites de fer, de galène et de blende; on y remarque aussi quelquefois de l'oxide de titane; M. Chaper a observé de très beaux cristaux rouges et transparens de cet oxide dans le minerai de Chesterfield en Derbyshire. Caractères.

Le fer carbonaté argileux des houillères est presque le seul minerai de fer que l'on exploite en Angleterre; on le traite aussi dans quelques parties de la France; mais généralement on préfère employer d'autres minerais dont le Usage.



Digitized by Google

pays abonde, parce qu'ils sont plus faciles à extraire, plus riches, et surtout de beaucoup meilleure qualité.

Composition.

| | Le Vigan (1) | Nordshire. (2) | Les Barthes. (3) | Ausin. (4) | Vendee. (5) | Fins. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de fer. . . | 0,777 | 0,712 | 0,748 | 0,700 | 0,611 | 0,800 |
| — de manganèse. | ..... | trace. | 0,021 | 0,017 | ..... | 0,015 |
| — de magnésie. . | ..... | ..... | ..... | 0,015 | 0,004 | 0,020 |
| — de Chaux. . . | ..... | 0,033 | 0,018 | ..... | 0,039 | 0,005 |
| Acide phosphorique. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,002 | ..... |
| Argile et sable. . . . | 0,155 | 0,208 | 0,160 | 0,148 | 0,166 | 0,145 |
| Eau et bitume. . . . | 0,049 | 0,036 | 0,045 | 0,112 | 0,090 | 0,015 |
| Pyrites de fer. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,080 | ..... |
| | 0,981 | 0,989 | 0,992 | 0,992 | 0,992 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . | 0,373 | ..... | ..... | 0,350 | ..... | 0,396 |

| | Saint-Etienne. (7) | Saint-Etienne. (8) | Saint-Etienne. (9) | Fins. (10) | Le Mouillon (11) | Les Verchères. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de fer. . . | 0,615 | 0,577 | 0,568 | 0,157 | 0,403 | 0,210 |
| — de manganèse. | 0,060 | 0,036 | 0,015 | ..... | 0,045 | 0,004 |
| — de magnésie. . | ..... | 0,031 | 0,063 | ..... | 0,105 | 0,018 |
| — de chaux. . . . | 0004 | 0,232 | 0,025 | ..... | 0,054 | 0,133 |
| Acide phosphorique. | ..... | 0,008 | 0,061 | 0,310 | 0,003 | ..... |
| Chaux. . . . . | ..... | ..... | 0,066 | 0,360 | ..... | ..... |
| Argile et sable. . . . | 0,155 | 0,020 | 0,202 | 0,090 | 0,390 | 0,534 |
| Eau et bitume. . . . | 0,166 | 0,096 | ..... | 0,060 | ..... | 0,092 |
| | 1,000 | 0,000 | 1,000 | 0,977 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . | ..... | 1,260 | 0,323 | ..... | 0,272 | 0,083 |

| | La Voulte (13) | Les Martigues. (14) | Chailland. (15) | Pourain (16) | Bonn. (17) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbonate de fer. . . | 0,550 | 0,700 | 0,827 | 0,812 | 0,849 | |
| — de manganèse. | 0,057 | 0,094 | ..... | 0,058 | | |
| — de magnésie. . | 0,026 | 0,042 | 0,016 | ..... | 0,094 | |
| — de chaux. . . . | 0,197 | 0,088 | 0,070 | ..... | | |
| Argile et sable. . . . | 0,170 | 0,076 | 0,065 | 0,110 | 0,057 | |
| Eau et bitume. . . . | ..... | ..... | 0,022 | 0,020 | ..... | |
| | 1,000 | 1,000 | 0,000 | 1,000 | 1,000 | |
| Fonte à l'essai. . . . | 0,368 | ..... | 0,428 | ..... | ..... | |

(1) *Minerai des houillères du Vigan* (Hérault); rognons

Digitized by Google

compactes, d'un gris foncé. Il ne renferme ni chaux, ni magnésie, ni manganèse.

(2) *Minerai des houillères du Nordshire* (Angleterre). (M. Phillips.)

(3) *Minerai des houillères des Barthes*, près de Lempde (Haute-Loire); en rognons aplatis, d'un gris foncé.

(4) *Minerai des houillères d'Anzin*, près de Valenciennes (Nord); rognons d'un gris clair, formés de grains globuliformes de la grosseur d'un très petit pois, agglutinés entre eux et par une argile bitumineuse tantôt grise et tantôt noire. P. s. 3,15. Il ne contient ni soufre ni phosphore; l'argile qu'il renferme est très alumineuse.

(5) *Minerai des houillères de la Vendée;* gros rognons d'un gris-noir, veinés de pyrites.

(6) *Minerai des houillères de Fins* (Allier). On le trouve en rognons dans les argiles bitumineuses qui avoisinent la houille et qu'on nomme *baumes* dans le pays; compacte, gris clair ou rougeâtre. P. s. 3,52. On trouve dans les mêmes mines des minerais qui sont très mélangés de chaux phosphatée, et même des rognons de chaux phosphatée presque pure. (*Voy.* n° 10.)

(7) *Minerai des houillères du Soleil*, près de Saint-Étienne (Loire); rognons aplatis très chargés de bitume, et qui se trouvent au milieu de la houille.

(8) *Minerai des houillères du Soleil*, près de Saint-Étienne, ayant la forme d'une grosse tige de végétal aplatie; très chargé de bitume, compacte, à grains fins, noir et souvent luisant comme la houille. P. s. 2,15. Il se trouve au milieu de la houille. Il est mêlé intimement de 0,006 de ce combustible.

(9) *Minerai des houillères de Craut*, près de Saint-Étienne; compacte, dur, sec, à cassure unie et un peu luisante dans quelques parties, d'un gris légèrement rougeâtre. P. s. 3,40. Il contient une certaine quantité de peroxide de fer qui se trouve confondu dans le carbonate. Il forme des couches continues de plusieurs pieds d'épaisseur.

(10) *Minerai des houillères de Fins* (Allier); rognons lenticulaires de la grosseur du poing, homogène, à grains



Digitized by Google

très fins, ayant quelque éclat à une vive lumière, et d'un gris foncé : il se trouve en rognons aplatis dans les *baumes*. Ces rognons sont presque toujours enveloppés d'une croûte de carbonate de fer presque pur; quelquefois ils contiennent beaucoup de chaux carbonatée laminaire limpide qui divise la masse en parties prismatiques; d'autres fois ils sont enveloppés d'une zone de fer sulfuré compacte.

D'après les données immédiates de l'analyse, il doit être composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Phosphate de chaux. | 0,670 | 0,977 |
| Carbonate de fer. .. | 0,157 | |
| Argile. . . . . | 0,090 | |
| Eau et bitume. . . . . | 0,060 | |

(11) *Minerai des houillères du Mouillon*, près de Rive-de-Gier (Loire); grès dit *manifère*, à grains fins, d'un gris foncé. P. s. 3,03. En couches dans le terrain houiller.

(12) *Minerai des houillères des Verchères*, près de Rive-de-Gier (Loire); grès d'un gris clair, à grains fins, légèrement micacé. P. s. 2,75. Il forme des couches dans le terrain houiller.

(13) *Minerai argileux de la Voulte* (Ardèche); boules aplaties, compacte, gris. Il se trouve dans la couche calcaire (lias), qui recouvre un banc puissant de fer oxidé compacte.

*Nota.* Nous avons déjà rapporté l'analyse d'un minerai carbonaté qui se trouve dans le calcaire oolitique.

(14) *Minerai argileux des Martigues* (Bouches-du-Rhône); compacte, à cassure terreuse, rubanné de gris et de jaune, ou plutôt formé de couches arrondies parallèles, jaunes et grisâtres. Il se trouve en rognons dans un calcaire voisin d'une couche de houille.

(15) *Minerai argileux de Chailland* (Mayenne); en rognons de la grosseur de la tête, compacte, rougeâtre à l'extérieur, d'un gris très foncé et presque noir à l'intérieur, à cassure unie et presque conchoïde. Sa p. s. est de 3,58. Il exerce une action très sensible sur le barreau aimanté, et il paraît qu'il doit cette propriété à une petite quantité d'oxide de fer magnétique, peut-être titanifère, qui dans

Digitized by Google

l'analyse est confondu avec l'argile. Ce minerai se trouve çà et là dans une argile sablonneuse qui contient beaucoup de fer hydraté, et qui appartient probablement à la partie inférieure de la craie.

(16) *Minerai argileux de Pourain* (Yonne); en rognons de forme irrégulière dont la structure est oolitique; les grains sont fort petits et très faiblement agglutinés par un léger enduit d'une argile qui se délaie promptement dans l'eau, en sorte que les masses se désagrégent et tombent en poudre lorsqu'on les expose à l'air humide. Ce minerai se trouve dans les argiles sablonneuses qui accompagnent un banc d'ocre jaune, dans un terrain de craie.

(17) *Minerai argileux de Bonn* (Grand-Duché-du-Rhin) (M. Bischof); en boules de plus d'un pied de diamètre; à cassure écailleuse, jaunâtre. Ils renferment souvent à leur centre une cavité remplie d'eau à peu près pure. On rencontre ces boules dans les lits d'argile qui accompagnent les lignites.

B. *Oxalate de fer, humboldtite.* — Ce minéral a été découvert par M. Breithaupt dans le lignite de Kolaw. — Il est en morceaux aplatis, grenu et cristallin, d'un jaune serin assez pur, très tendre. Sa p.s. est de 1,3. — Il se décompose sur le charbon en répandant une odeur végétale. Il se dissout facilement dans les acides : l'ammoniaque le décompose complètement. — Il est composé, selon M. Mariano de Rivero, de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de fer. | 0,5386 | 1,0000 |
| Acide oxalique.. | 0,4614 | |

ARTICLE VII. — *Minéraux à acides métalliques.*

A. *Fer chrômé, chômites de fer.* — Le *fer chrômé* a été trouvé pour la première fois à La Bastide (département du Var). Depuis on l'a rencontré en beaucoup plus grande abondance dans une multitude de lieux. Il forme des veines et des amas dans les roches serpentineuses qui font partie de terrains anciens. Il y en a plusieurs espèces; mais elles sont toutes essentiellement composées d'oxide de chrôme, d'alumine et d'oxide de fer : on ne sait pas en- Gisemens.

Digitized by Google

core si ce dernier est du peroxide ou du protoxide. On y trouve aussi presque toujours de la silice ; mais il n'est pas certain que cette substance y soit intimement combinée.

Caractères. Toutes les variétés de fer chrômé sont d'un brun noirâtre, et douées d'un léger éclat métallique ; leur cassure est inégale ou imparfaitement lamelleuse ; leur poussière est brune. Elles raient le verre. Leur p. s. est d'environ 4,5. — Elles ne sont pas du tout magnétiques. — Les acides les plus forts ne les attaquent qu'imparfaitement. — Au chalumeau, chauffées seules au feu de réduction, elles deviennent magnétiques ; elles colorent le borax et le sel de phosphore en un beau vert, surtout à la flamme intérieure ; sur le charbon elles donnent un alliage gris de fer.

| | Shetland (1) | Baltimore. (2) | (3) | Ile-à-Vaches. (4) | La Bastide. (5) | Aveyron. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,310 | 0,350 | 0,330 | 0,370 | 0,347 | 0,367 |
| Alumine..... | 0,130 | 0,100 | 0,060 | 0,215 | 0,203 | 0,230 |
| Oxide de chrôme... | 0,564 | 0,516 | 0,555 | 0,360 | 0,430 | 0,348 |
| Silice..... | trace. | 0,030 | 0,020 | 0,050 | 0,020 | 0,055 |
| | 1,004 | 0,996 | 0,965 | 0,995 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Fer chrômé de Shetland* ( M. Thomson ) ; en grains octaédriques, très pur. Cette analyse conduit à la formule $Al^2 F^3 Ch^5$.

M. Thomson prétend que tous les échantillons de fer chrômé examinés avant lui étaient mélangés de fer oxidé octaèdre et de particules de roche ; cependant cela ne paraît pas vraisemblable, d'abord parce que la présence du fer oxidé octaèdre se décèle par sa propriété magnétique ; et en second lieu parce que s'il y avait mélange de particules pierreuses, elles seraient rendues complètement solubles dans les acides par l'action des alcalis en fusion, que l'on emploie pour analyser ces minéraux : or l'on remarque au contraire, que la partie du fer chrômé qui n'est pas attaquée par une première opération renferme la même proportion

Digitized by Google

de silice que la portion qui a été décomposée. Il est donc très vraisemblable, d'après cela, que la silice est partie constituante de certaines variétés de fer chrômé.

(2) *Fer chrômé de Baltimore* (Amérique); en masses cloisonnées ou en gros grains amorphes empâtés de stéatite blanche ou d'un jaune verdâtre, à cassure imparfaitement lamelleuse, d'un noir grisâtre. Sa formule est $SAl^3F^6Ch^9$.

(3) *Fer chrômé* analysé par M. Klaproth. Indépendamment de la silice; sa formule est $AlF^4Ch^5$.

(4) *Fer chrômé de l'Ile-à-Vaches*, près de Saint-Domingue; grains libres de la grosseur d'une tête de camion, parfaitement cristallisés sous la forme d'octaèdres réguliers sans facettes additionnelles, d'un noir foncé, très éclatant. Il est mêlé de grains de quarz, de pierres-gemmes roses, de fer titané magnétique, et de débris de coquilles calcaires. Sa formulle est $SAl^4F^4Ch^4$.

(5) *Fer chrômé de la Bastide* (Var) (Vauquelin); en veinules dans une serpentine. Il se rapproche du précédent.

(6) *Fer chrômé de l'Aveyron;* amorphe, d'un noir de jayet, non métalloïde, fragile; se trouve en amas dans une roche serpentineuse. Il est identique avec le minerai de l'île des Siècles.

B. *Tungstate de fer et de manganèse, Wolfram.* — Le *wolfram* ne s'est rencontré jusqu'ici que dans les terrains primitifs. Il accompagne presque toujours les minerais d'étain. — Il est d'un noir brunâtre, éclatant, à cassure lamelleuse dans un sens, grenue et inégale dans les autres sens, peu dur, très fragile, non magnétique. — Sa forme primitive est un prisme quadrangulaire. — Sa p. s. est de 7,333. — Au chalumeau, sur le charbon, sans addition, il donne une boule recouverte de cristaux lamelleux d'un gris de fer; avec la soude il se réduit et produit un alliage de tungstène et de fer. Il se dissout aisément dans le borax et donne la réaction du fer. Il se dissout facilement aussi dans le sel de phosphore. Au feu de réduction la matière devient d'un rouge sombre et opaque avec

Gisement. Caractères.

Digitized by

une très petite quantité de minerai; l'étain change promptement cette couleur en vert foncé, et au bout d'un certain temps d'insufflation produit une réduction complète. — Le wolfram est attaquable par l'eau régale. — Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de fer..... | 0,1665 | 0,9800 |
| Protoxide de manganèse... | 0,0572 | |
| Acide tungstique..... | 0,7563 | |

Sa formule est $MnW^3 + 3FeW^3$.

Vauquelin a examiné une variété de wolfram du département de la Haute-Vienne, dans laquelle il a trouvé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peroxide de fer..... | 0,156 | à | 0,138 |
| Protoxide de manganèse... | 0,160 | à | 0,130 |
| Acide tungstique..... | 0'684 | à | 0,732 |
| | 1,000 | | 1,000 |

et il pense que le fer s'y trouve moitié à l'état de protoxide, moitié à l'état de peroxide. Ce serait alors une espèce particulière.

C. *Tantalites* et *tantalates*. — 1°. *Tantalite de fer* et *de manganèse tantalité*, en grains amorphes, d'un noir de fer clair, lisses et peu éclatans à la surface, mais jouissant de l'éclat métallique dans la cassure, tendres. Sa poussière est de couleur de cannelle, non magnétique. — Sa p. s. est de 7,96. — On trouve cette espèce à Kimito en Finlande, disséminée dans un granite. — Au chalumeau, elle est inaltérable sans addition. Elle se dissout aisément dans le borax, et produit une perle vert-bouteille pâle qui devient opaque et grisâtre en se refroidissant si elle est très chargée de minerai. Elle se dissout lentement dans le sel de phosphore. Avec la soude et un peu de borax elle donne sur le charbon quelques globules d'étain.

Elle contient, d'après M. Berzelius :

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Protoxide de tantale.... | 0,8333 |
| Protoxide de fer..... | 0,0401 |
| Protoxide de manganèse. | 0,1011 |
| Oxide d'étain..... | 0,0089 |
| Chaux..... | 0,0056 |
| Silice..... | 0,0072 |
| | 0,9962 |

Sa formule est (f, Mn) $Ta^2$.

2°. *Tantalates de fer* et *de manganèse, columbites.* — Ces minéraux, auxquels on donne souvent improprement le nom de *tantalites*, ont une composition variable, et paraissent constituer plusieurs espèces. On en trouve à Broddbo et à Finbo, près de Fahlun en Suède, à Bodenmais en Bavière, et à Haddan dans le Connecticut. Ils se ressemblent tous par leurs caractères extérieurs, et ils ne diffèrent du tantalite de Kimito qu'en ce que leur poussière est de couleur foncée, et en ce qu'ils sont plus légers. Le fer et le manganèse y sont à l'état de protoxides. — La *columbite de Bodenmais* se trouve quelquefois cristallisée en prismes rectangulaires. L'analyse de ces minéraux a donné :

| | Broddbo. (1) | Finbo. (2) | Bodenmais. (3) | Bodenmais. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Acide tantalique..... | 0,6822 | 0,6699 | 0,7500 | 0,7400 |
| Oxide de fer..... | 0,0958 | 0,0787 | 0,1700 | 0,2000 |
| Oxide de manganèse..... | 0,0715 | 0,0798 | 0,0500 | 0,0460 |
| Oxide d'étain..... | 0,0826 | 0,1675 | 0,0100 | 0,0040 |
| Chaux..... | 0,0119 | 0,0240 | ..... | ..... |
| Acide tungstique..... | 0,0619 | ..... | ..... | ..... |
| | 1,0059 | 1,0199 | 0,9800 | 0,9900 |

(1) *Columbite de Broddbo* (Gahn et Berzelius). Sa p. s. est de 6,29. Elle est accompagnée de topaze, d'albite et de quarz. — Au chalumeau elle se comporte avec le borax et la soude comme le tantalite de Kimito; mais avec le sel de phosphore, au feu de réduction, elle donne un verre rouge

Digitized by Google

dont la couleur augmente par le refroidissement, ce qui dénote la présence du tungstène. L'addition de l'étain n'altère pas cette couleur, et ne lui donne pas la teinte verte que prend en pareil cas le tungstène pur. — Sa formule est (f, Mn, Ca), ($Ta^3$, $W^3$, $Su^2$).

(2) *Columbite de Finbo* (Gahn et Berzelius). Elle se comporte au chalumeau comme le minéral de Kimito, mais elle donne beaucoup plus d'étain. — Sa formule est (f, Mn) ($Ta^3$, $Su^2$).

(3) (4) *Columbite de Bodenmais* (3), analysée par M. Vogel, et (4) par M. Borkouski. On la trouve dans un mica-schiste. Sa p. s. est de 6,038. — Au chalumeau elle se comporte comme le minéral de Kimito, si ce n'est qu'avec le borax elle donne un verre d'un vert-bouteille très sombre et presque opaque. — Sa formule est $f^3$ Ta + $Mn^2$ Ta.

M. Shepard a rencontré à Chesterfield dans le Massachussetts une columbite très stannifère. — Ce minéral est en petits cristaux noirs dont la forme est un prisme droit rectangulaire. Sa p. s. est de 6. Il est engagé dans une roche qui renferme du feld-spath, du béril et du mica.

D. *Titanates.* — Les combinaisons de fer et de *titane* constituent une multitude de minéraux différens. Dans ces minéraux le titane est toujours à l'état d'acide titanique; quant au fer, il y est le plus souvent à l'état de protoxide, mais il se trouve aussi dans quelques-uns à l'état de peroxide. — Les minerais de fer titanés existent en abondance dans les terrains anciens et dans les roches volcaniques. — Ces minéraux sont d'un noir métalloïde tirant sur le brun lorsqu'ils renferment une très grande proportion de titane; leur cassure est conchoïde éclatante. — Ils sont magnétiques et même presque toujours magnéti-polaires quand ils contiennent moitié au moins de leur poids d'oxide de fer; dans ce cas aussi ils sont solubles dans l'eau régale; mais lorsqu'ils renferment plus de moitié de leur poids de titane ils sont ordinairement privés de toute vertu magnétique et inattaquables par les acides.

Au chalumeau les titanates de fer sont infusibles

Digitized by Google

sans addition. Ils se dissolvent dans le sel de phosphore. Au feu de réduction le verre est presque incolore tant qu'il est chaud; mais après le refroidissement il est d'un rouge plus ou moins foncé : lorsqu'on y introduit de l'étain la couleur due à l'oxide de fer disparaît, et l'on n'a plus que la réaction du titane; alors si ce métal est en quantité considérable le verre est d'un beau violet bleuâtre, s'il n'est qu'en très petite proportion le verre est incolore.

Nous rapportons ci-dessous le résultat des principales analyses qui ont été faites des titanates de fer. Quoique ces analyses ne soient pas toutes complètes, elles portent à penser que le protoxide de fer et l'acide titanique se trouvent combinés en plusieurs proportions dans la nature, et constituent par conséquent plusieurs espèces distinctes.

| | St.-Quay (1) | Expailly. (2) | Allemagne. (3) | Baltimore. (4) | Spanart. (5) | Maisdon. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,860 | 0,870 | 0,855 | 0,800 | 0,780 | 0,440 |
| Peroxide de fer.. . . | | | ..... | | | ..... |
| Oxide de manganèse. | 0,020 | 0,030 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Acide titanique.. . . | 0,080 | 0,100 | 0,140 | 0,180 | 0,220 | 0,090 |
| Gangue. . . . . | 0,010 | ..... | ..... | 0,020 | ..... | ..... |
| Silice.. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,340 |
| Magnésie.. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,100 |
| Alumine. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,030 |
| | 0,970 | 1,000 | 0,995 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . | ..... | 0,630 | ..... | 0,600 | ..... | 0,310 |

| | Brésil. (7) | Ménakanite. (8) | Isérine. (9) | Egersund ( 10 | Ile des Siècles (11) | Nigrine. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer. . . | 0,540 | ..... | 0,499 | 0,515 | 0,360 | ..... |
| Peroxide de fer.. . . | | 0,510 | ..... | ..... | ..... | 0,140 |
| Oxide de manganèse | ..... | 0,003 | ..... | ..... | 0,053 | 0,020 |
| Acide titanique.. . . | 0,435 | 0,453 | 0,501 | 0,485 | 0,587 | 0,840 |
| Gangue. . . . . | 0,025 | 0,034 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Fonte à l'essai. . . . | 0,370 | ..... | ..... | ..... | 0,250 | ..... |

Digitized by Google

| | Ilménite. | Titanates d'Arendal non magnétique. | Titanates d'Arendal magnétique. | Titanates d'Égersund. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (13) | (14) | (15) | (16) | (17) | (18) |
| Acide titanique.. . . | 0,4692 | 0,2359 | 0,2041 | 0,3904 | 0,4257 | 0,4108 |
| Protoxide de fer. . . | 0,3786 | 0,1390 | 0,1948 | 0,2723 | 0,2927 | 0,2904 |
| Peroxide de fer.. . . | 0,1074 | 0,5851 | 0,5523 | 0,2916 | 0,2321 | 0,2593 |
| Oxide de manganèse. | 0,0273 | ..... | ..... | 0,0021 | ..... | ..... |
| Oxide d'étain.. . . . | ..... | ..... | 0,0364 | ..... | ..... | ..... |
| Protoxide de chrôme | ..... | 0,0044 | ..... | 0,0012 | 0,0033 | ..... |
| Oxide de cuivre et yttria. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,0058 |
| Chaux. . . . . | ..... | 0,0086 | 0,0032 | 0,0096 | 0,0050 | 0,0049 |
| Magnésie.. . . . . | 0,0114 | 0,0110 | 0,0073 | 0,0230 | 0,0122 | 0,0194 |
| Silice.. . . . . | ..... | 0,0188 | 0,0080 | 0,0031 | 0,0165 | 0,0007 |
| | 0,9939 | 1,0028 | 1,0061 | 0,9933 | 0,9875 | 0,9913 |

(1) *Sable de Saint-Quay* près de Chatelaudren ; grains noirs métalloïdes, disséminés dans un sable qu'on trouve sur le bord de la mer.

(2) *Sable d'Expailly,* près du Puy (Haute-Loire); grains amorphes qui atteignent quelquefois la grosseur d'un pois, et présentent souvent des faces cristallines qui dépendent de l'octaèdre régulier. Ces grains se trouvent dans un sable qui provient des détritus de laves anciennes; ils sont accompagnés de zircônes, de télésies, etc.

(3) *Fer titané granulaire.* (Klaproth.)

(4) *Fer titané magnétique* des environs de Baltimore (Maryland); compacte, à cassure inégale, luisante, magnéti-polaire. Sa p. s. est de 419. Sa poussière est grise. — Il se dissout bien dans l'acide sulfurique. Il se trouve en couches très puissantes dans un terrain de gneiss. Quand il est mélangé avec cette roche il devient schisteux. Il est très souvent aussi mélangé de peroxide de fer ; alors sa poussière est rougeâtre, et la teinte rouge s'aperçoit même dans les cassures fraîches. — On a essayé de traiter ce minerai en grand, mais jusque ici sans succès. Il est probable cependant que l'on réussirait en le mêlant avec des minerais pauvres et avec une proportion convenable de castine.

Digitized by Google

(5) *Fer titané de la forêt de Spassart*, près d'Aschaffenbourg ; noir, magnéti-polaire. Sa poussière est noire. Sa densité est de 4,74. (Klaproth.)

(6) *Fer titané de Maisdon* (arrondissement de Nantes, Loire-Inférieure); noir, métalloïde, à cassure inégale; — disséminé en grains et en veinules dans une matière pierreuse d'un gris un peu verdâtre qui paraît être de l'hypersthène et qui forme une couche de plus de 30 mètres de puissance dans un terrain primitif.

(7) *Fer titané du Brésil;* en masses compactes, fissiles, ayant grande tendance à se diviser en fragmens rhomboïdaux, à cassure grenue, presque compacte, à grains fins un peu écailleux, d'un gris foncé presque sans éclat, mêlé de mica rougeâtre et de quarz, magnéti-polaire, complètement attaquable par l'eau régale. — Il se trouve en couche d'une immense étendue dans un terrain intermédiaire.

(8) *Fer titané de la vallée de Menakan* en Angleterre, *ménakanite*. C'est dans ce minéral que Grégor a fait la découverte du titane. Il est en grains amorphes d'un brun-noir brillant, à cassure imparfaitement lamelleuse. Sa poussière est noire. Sa densité est de 4,427. Il n'est pas magnétique. Il est soluble dans l'eau régale. (Klaproth et Descotils.)

(9) *Isérine*, (10) *fer titané d'Egersund;* noirs, éclatans, magnétiques, solubles dans les acides. Leur formule paraît être $f^2T^3$. (M. H. Rose.)

(11) *Fer titané de l'île des Siècles*, sur les Côtes de Bretagne; grains fins d'un noir de jayet très éclatant, mais non métallique. Leur poussière est d'un brun foncé. Ils sont sans action sur le barreau aimanté ; complètement attaquables par l'eau régale.

(12) *Nigrine d'Olapian* en Transylvanie ; grains amorphes, d'un noir brunâtre foncé et éclatant, à cassure imparfaitement lamelleuse dans un sens, et conchoïde dans un autre. Sa poussière est d'un brun jaunâtre. Sa densité est de 4,67. Il n'est pas magnétique. Les acides ne l'attaquent pas. (Klaproth.)

(13) *Ilménite;* en cristaux bien déterminés. Chauffée

Digitized by Google

dans le gaz hydrogène elle perd 0,115 de son poids. (M. Mosander.)

(14) (15) *Titanates de fer d'Arendal;* en cristaux de 1 à 2 lignes de longueur, disséminés dans du grenat. (2) Non magnétiques, leur p. s. est de 4,745; (3) magnétiques, leur p. s. est de 4,487. (M. Mosander.)

(16) (17) (18) Trois échantillons différens du *titanate de fer d'Egersund;* en assez gros morceaux mêlés de quarz, à cassure raboteuse dans un sens, feuilletée et miroitante dans un autre sens; d'un gris de fer métallique, à peu près aussi dur que le feld-spath. Sa poussière est d'un gris noir. Il est çà et là magnétique. Sa p. s. est de 4,787. (M. Mosander.)

M. Mosander conclut des six dernières analyses qui lui sont dues, que les fers titanés sont en général des mélanges, en toutes sortes de proportions, des titanates $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$, $\dot{Mn}\,\ddot{Ti}$, $\dot{Mg}\,\ddot{Ti}$ et $\dot{Ca}\,\ddot{Ti}$ avec le peroxide de fer $\dddot{Fe}$, et quelquefois avec de l'acide titanique libre. M. H. Rose a reconnu que l'ilménite et le titanate d'Arendal cristallisent comme le peroxide de fer; il paraît s'en suivre que les titanates $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$, etc., sont isomorphes avec ce peroxide; ce qui d'ailleurs n'a pas lieu de surprendre, puisque le fer et le titanate sont isomorphes entre eux, et que dans chacun des composés il y a 2 atomes de métal pour 3 atomes d'oxigène.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les produits d'arts relatifs au *fer* que nous aurons à examiner sont :

1°. La *fonte*, l'*acier* et le *fer doux;*

2°. Les *laitiers des hauts-fourneaux;*

3°. Les *scories de forges catalanes*, les *scories de foyers d'affineries*, les *scories de fourneaux de finiries, de puddlage et de chaufferies;*

4°. Les *battitures et quelques produits divers.*

Digitized by Google

ARTICLE PREMIER. — *Fontes, aciers, fers.*

Ce n'est que depuis peu de temps que l'on est parvenu à déterminer d'une manière rigoureuse la proportion de carbone contenue dans la fonte et dans l'acier; néanmoins nous croyons devoir rapporter le résultat des principales analyses qui ont été faites.

*Fontes au charbon de bois provenant de minerais oxidés.*

| | Lekeberg-slag. (1) | Ancy-le-Franc. (2) | Autrey. (3) | Torgelow (4) | Pertz. (5) | Saint-Dizier. (6) | Trédion. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone.. . . | 0,039 | 0,024 | 0,035 | 0,026 | 0,019 | 0,036 | 0,036 |
| Silicium.. . . | 0,005 | 0,012 | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,004 | 0,005 |
| Manganèse. . | 0,046 | ..... | ..... | 0,028 | 0,009 | ..... | ..... |
| Phosphore. . | ..... | ..... | ..... | 0,031 | 0,056 | ..... | 0,007 |
| | 0,090 | 0,036 | 0,038 | 0,089 | 0,086 | 0,040 | 0,048 |

*Fontes au charbon de bois provenant du fer spathique.*

| | Allevard (8) | Styrie. (9) | Bendorf. (10) | Lohe. (11) | Ham grise (12) | Ham lamellaire. (13) | Ham caverneuse. (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone. . . . | 0,030 | ..... | ..... | 0,035 | 0,044 | 0,051 | 0,029 |
| Silicium.. . . | ..... | ..... | 0,005 | 0,005 | 0,013 | 0,006 | ..... |
| Manganèse. . | 0,018 | 0,021 | 0,063 | 0,052 | 0,074 | 0,045 | 0,018 |
| Cuivre. . . . | 0,003 | 0,001 | 0,003 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,051 | 0,022 | 0,071 | 0,092 | 0,131 | 0,102 | 0,047 |

*Fontes préparées au coke.*

| | Firmy. (15) | Janon. (16) | Charleroi. (17) | Angleterre. (18) | Riou-Pérou. (19) | Fine-metal. (20) | Fine-metal. (21) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbone.. . . | 0,030 | 0,043 | 0,023 | 0,022 | ..... | 0,017 | 0,010 |
| Silicium.. . . | 0,045 | 0,035 | 0,035 | 0,025 | 0,002 | 0,005 | 0,002 |
| Manganèse. . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,040 | ..... | ..... |
| Phosphore. . | 0,002 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 0,077 | 0,078 | 0,058 | 0,047 | 0,042 | 0,022 | 0,012 |

Digitized by Google

(1) *Fonte de Lekebergslag* en Suède; blanche. Elle a été analysée avec le plus grand soin par M. Berzelius; et comme en dosant le fer avec toute l'exactitude possible on ne trouve aucune perte, il en résulte que les fontes ne contiennent pas d'oxigène, ainsi que quelques chimistes l'avaient prétendu. M. Berzelius y a reconnu l'existence de 0,002 de magnésium.

(2) *Fonte d'Ancy-le-Franc* (Yonne); grise, bonne pour la moulerie, et donnant du fer d'excellente qualité. Elle provient de minerais en grains.

(3) *Fonte d'Autrey* (Côte-d'Or); grise, à gros grains, pénétrée d'une multitude de paillettes de graphite. Elle s'aplatit sous le marteau avant de se rompre. Elle produit du fer très tenace que l'on emploie dans les tréfileries. Elle provient de minerais en grains de la formation jurassique. Par le mazéage elle devient blanche et poreuse, à structure fibreuse, et assez fragile pour qu'on puisse la piler et la tamiser; et dans cet état elle contient encore 0,0325 de carbone; d'où il semble résulter que le mazéage n'a pour effet que de changer le mode de combinaison du fer et du carbone.

(4) *Fonte de Torgelow* en Pensylvanie. (M. Karsten.) Elle est grise. Sa p. s. est de 6,99. Elle donne du fer cassant à froid. Elle provient de minerais des prairies très phosphorés.

(5) *Fonte de Pertz* (comté de Lamark) (M. Karsten); de même nature et de même origine que la précédente.

(6) *Fonte de Saint-Dizier* (Haute-Marne); blanche, et à grandes lames éclatantes, comme les fontes manganesées.

(7) *Fonte de Trédion*, près de Vannes (Morbihan); blanche, lamelleuse, dure, mais très cassante : on ne l'emploie que pour lest.

On voit que les fontes blanches contiennent exactement la même proportion de carbone que les fontes grises.

(8) *Fonte d'Allevard* (Isère); grise, propre à la moulerie, et donnant de bon acier naturel.

Digitized by Google

Après qu'elle a subi le mazéage elle est blanche et bulleuse, et ne retient plus que 0,004 de manganèse.

(9) *Fonte d'Eisenertz*, en Styrie; blanche et lamelleuse.

(10) *Fonte de Bendorf* (grand duché du Rhin); blanche, à très grandes lames, facilement pulvérisable. On en fait d'excellent acier naturel.

(11) *Fonte de Lohe*, près de Musen (pays de Siegen, grand duché du Rhin), obtenue avec le fer spathique du Stahlberg; blanche, à très grandes lames, facilement pulvérisable. On en fait de l'acier naturel qui jouit d'une grande réputation. Selon M. Karsten, cette fonte contiendrait 0,049 de carbone combiné, et 0,002 seulement de carbone libre.

(12) (13) (14) *Fontes de Ham* (comté de Lamark), obtenues avec un fer spathique contenant 0,08 d'oxide de manganèse et 0,025 de magnésie, et d'une hématite brune manganésifère, sans addition de fondant. Elles donnent d'excellent acier naturel.

On voit que les fers spathiques produisent des fontes qui sont en général très chargées de manganèse. Ces fontes sont souvent grises; mais le plus ordinairement elles sont blanches et à très grandes lames. Remarque.

(15) *Fonte de Firmy* (département de l'Aveyron); provenant de la quatrième coulée du premier fondage fait dans l'usine; d'un gris clair passant au truité, grenue, à grains moyens et serrés, homogène, facile à limer, et s'aplatissant sensiblement sous le choc du marteau. Elle ne contient pas de manganèse, mais on y trouve environ 0,002 de soufre.

(16) *Fonte du Janon*, près de Saint-Étienne (département de la Loire); grise, mais de qualité médiocre.

(17) *Fonte de Charleroi* (Belgique); d'un gris foncé sans être noir, et très douce. On la donne comme excellente pour les objets de moulerie. Elle provient de minerais d'alluvion ou de formations calcaires. C'est la meilleure fonte à moulerie que l'on produise sur le Continent.

(18) *Fonte anglaise* dite *fonte noire*, de première qualité pour les mouleries; d'un gris noir, à gros grains écailleux. Il est remarquable que cette fonte, ainsi que



Digitized by Google

celle de Charleroi, qui, comme elle, est excellente pour la moulerie, renferme beaucoup moins de carbone que les fontes ordinaires, et qu'elle contienne moins de silicium que la plupart des fontes provenant des fourneaux à coke; ce qui est tout-à-fait contraire aux idées généralement reçues.

Remarque. Les fontes faites au coke ne sont pas plus carbonées que les fontes faites au charbon de bois : elles sont caractérisées par la présence du silicium; mais il paraît que de même qu'un excès de carbone détruit les propriétés que l'on recherche dans l'acier, de même un excès de silicium fait perdre aux fontes préparées avec le coke la ténacité que cette substance leur communique lorsqu'elle s'y trouve en proportion convenable. On peut enlever à une fonte l'excès de son silicium en lui faisant subir une seconde fusion dans de certaines conditions; mais il y a encore d'autres causes qui influent sur la qualité des fontes.

(19) *Fonte de Riou-Pérou*, près de Vizille (département de l'Isère), obtenue en fondant du fer spathique avec de l'anthracite; blanche et très lamelleuse. On n'y a pas recherché le carbone. C'est le seul exemple de fonte blanche produite avec un combustible minéral.

(20) (21) *Fine-metal*, ou *fonte mazée*, préparé à Firmy avec la fonte n° 15, en plaques minces dont la partie inférieure est compacte et grenue, et la partie supérieure excessivement boursouflée. La lime ne l'entame pas, mais on le réduit facilement en poudre dans le mortier. Il est blanc, mais peu éclatant. On voit que le mazéage, dans les foyers de fusion, a pour effet principal de brûler le silicium; aussi se produit-il dans cette opération une grande quantité de silicates saturés de protoxide de fer.

*Acier.* — On a trouvé dans les principales variétés d'acier du commerce les proportions suivantes de carbone et de silicium.

Digitized by Google

| | Acier de cémentation. (1) | Wotz. (2) | Acier fondu. (3) | Acier Hausmann. naturel. (4) | Acier Hausmann. traité par l'iode. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbone. . . . . | 0,0187 | 0,0150 | 0,0165 | 0,0133 | 0,1830 |
| Silicium. . . . . | 0,0010 | 0,0060 | 0,0010 | 0,0005 | . . . . . |
| | 0,0197 | 0,0210 | 0,0175 | 0,0138 | 0,1830 |

(1) *Acier de cémentation anglais*, servant à préparer l'acier fondu.

(2) *Wotz* ou *acier fondu de l'Inde*. Il reçoit l'empreinte du marteau, et l'on peut le limer; cependant il est cassant, à cassure lamelleuse plane, entre-croisée et miroitante, à peu près comme celle de la galène à facettes moyennes. M. Faraday a trouvé 0,004 d'alumine dans un échantillon de Wotz.

(3) *Acier fondu* obtenu au laboratoire de l'École des Mines en réduisant des battitures de fer par du charbon employé dans la proportion de 0,22 à 0,23, imitant le Wotz de l'Inde. On n'a pas réussi à le forger, probablement parce que les culots étaient trop poreux.

(4) *Acier fondu anglais* étiré en barres de 4 à 5 millimètres de côté, dit *acier Hausmann*.

(5) *Id.*, mis en digestion dans de l'eau avec de l'iode. L'iode attaque complètement les fontes et les aciers, et en sépare du carbone pur; mais lorsqu'on l'emploie en quantité insuffisante pour produire ce résultat, les barreaux d'acier se transforment promptement, sans perdre leur forme, et sur une épaisseur plus ou moins considérable, en un carbure qui contient 0,183 de carbone, ou exactement 1 atome pour 1 atome de fer. Ce carbure est d'un gris-noir un peu métalloïde, et tache en gris-noir comme la plombagine : il tombe en poudre sous la pression du doigt. L'iode en excès le convertit en carbone pur.

*Fer doux*. — Le fer doux ne contient que des traces de carbone et de silicium; mais il renferme souvent du phos-



Digitized by Google

phore en proportion considérable, et quelquefois du soufre, de l'arsenic, du cuivre, etc.

### ARTICLE II. — *Laitiers.*

On appelle *laitiers* les matières vitreuses qui surnagent la fonte dans les hauts-fourneaux : ils proviennent de toutes les matières étrangères au fer que renferment les minerais, et des fondans que l'on ajoute.

Aspect. Les laitiers sont tantôt vitreux, tantôt pierreux. L'aspect qu'ils prennent dépend principalement de la promptitude plus ou moins grande du refroidissement : un refroidissement lent les rend en général opaques, et leur donne tous les caractères des pierres. On en rencontre qui sont régulièrement cristallisés; mais cela n'est pas très fréquent. Ils sont ordinairement remplis de boursouflures, et quelquefois ils sont légers et spongieux comme de la pierre-ponce : dans ce cas ils paraissent être incolores; mais si on les fond au chalumeau, l'on voit qu'ils ne doivent cette apparence qu'à leur extrême division.

Couleur. Les laitiers sont le plus souvent d'un vert olivâtre, quelquefois gris, violacés, bleuâtres ou même d'un très beau bleu.

Mélange. Ils sont rarement parfaitement homogènes. Ils sont mélangés mécaniquement, 1°. de grenailles de fonte, 2°. de morceaux de charbon, et 3°. de petits noyaux pierreux soit de quarz, soit de castine, qui étaient trop gros pour pouvoir se dissoudre entièrement en traversant le fourneau.

Degré de saturation. Dans les laitiers des hauts-fourneaux chauffés au charbon de bois la silice contient moyennement deux fois autant d'oxigène que les bases, rarement plus, et souvent moins. Les laitiers qui proviennent des hauts-fourneaux chauffés au coke, dans lesquels la température est beaucoup plus élevée, ont une constitution différente; ce sont à peu près des silicates, c'est-à-dire que la silice qu'ils renferment contient à peu près autant d'oxigène que les bases. En général il y a avantage à introduire dans les laitiers la plus forte proportion de chaux qu'ils puissent admettre sans cesser d'être bien fusibles, parce que cette terre tend à enlever le soufre

Digitized by Google

et le phosphore au fer, pour former du sulfure de calcium et du phosphate de chaux.

Nous allons présenter ici les résultats d'analyses d'un certain nombre de laitiers obtenus, 1°. dans des fourneaux chauffés au charbon de bois avec des minerais oxidés et avec des minerais carbonatés, et 2°. dans des fourneaux chauffés au coke avec des minerais de toute sorte.

*Laitiers provenant de minerais oxidés.*

| | Grossouvre. (1) | Bienville. (2) | Dordogne (3) | Ancy-le-Franc. (4) | Charbonnière. (5) | Bruniquel. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,444 | 0,454 | 0,500 | 0,502 | 0,552 | 0,390 |
| Chaux. . . . . | 0,284 | 0,274 | 0,264 | 0,354 | 0,192 | 0,196 |
| Magnésie. . . . . | 0,016 | 0,024 | 0,020 | 0,006 | 0,014 | 0,024 |
| Alumine. . . . . | 0,170 | 0,182 | 0,186 | 0,126 | 0,192 | 0,260 |
| Protoxide de fer. . . | 0,044 | 0,045 | 0,024 | 0,008 | 0,034 | 0,050 |
| — de manganèse. | 0,020 | ..... | ..... | ..... | 0,014 | ..... |
| | 0,978 | 0,979 | 0,994 | 0,996 | 0,998 | 0,980 |

| | Framont. (7) | Torgelow (8) | Cuzern. (9) | Gesberg. (10) | Lesebo. (11) | Taberg. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,600 | 0,636 | 0,628 | 0,598 | 0,516 | 0,311 |
| Chaux. . . . . | 0,206 | 0,240 | 0,194 | 0,199 | 0,017 | 0,141 |
| Magnésie. . . . . | 0,072 | 0,012 | 0,012 | 0,119 | 0,175 | 0,342 |
| Alumine. . . . . | 0,074 | 0,038 | 0,084 | 0,057 | 0,190 | 0,089 |
| Protoxide de fer. . . | 0,030 | 0,017 | 0,062 | 0,020 | 0,066 | 0,010 |
| — de manganèse. | 0,036 | 0,039 | trace. | | 0,036 | 0,044 |
| Oxide de titane . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,090 |
| | 1,018 | 0,982 | 0,980 | 0,993 | 1,000 | 1,027 |

(1) *Laitier du fourneau de Grossouvre* (département du Cher), dans lequel on fond des minerais en grains d'excellente qualité; compacte, vitreux, gris verdâtre, bien fusible.

(2) *Laitier du fourneau de Bienville* (département de la Haute-Marne), dans lequel on fond des minerais en grains très alumineux, avec addition de castine et de sable siliceux dit *herbue;* compacte, un peu bulleux, vitreux,

Digitized by Google

translucide, d'un vert-olive, bien fusible. L'oxigène de la silice est à l'oxigène des bases à peu près : : 4 : 3.

(3) *Laitier des fourneaux* du département de la Dordogne, dans lesquels on traite des minerais amorphes et en grains de très bonne qualité; vitreux, translucide, d'un vert-olive clair, bien fusible.

(4) *Laitier du fourneau d'Ancy-le-Franc* (département de l'Yonne), dans lequel on fond des minerais en grains de très bonne qualité; compacte, vitreux, d'un gris verdâtre clair, bien fusible. Il contient une plus forte proportion de chaux que les laitiers communs : cet excès de chaux n'empêche pas qu'il ne soit coulant, et il améliore la fonte.

(5) *Laitier du fourneau de Charbonnière* près de Nevers (département de la Nièvre), le fourneau allant mal; pierreux et gris. Ce laitier n'a pas la fusibilité convenable, à défaut d'une proportion suffisante de chaux.

(6) *Laitier du fourneau de Bruniquel* (département de Tarn-et-Garonne), dans lequel on traite des minerais en grains de très bonne qualité; compacte, gris verdâtre, peu fluide, quoique suffisamment fusible. Il y aurait évidemment avantage à augmenter la proportion de castine, et à ajouter un minerai siliceux pour diminuer la proportion de l'alumine qui nuit à la fusibilité.

(7) *Laitier du fourneau de Framont* (département des Vosges), dans lequel on traite des minerais oxidés primitifs, avec addition de castine et de scories de forge; compacte ou un peu bulleux, vitreux, gris bleuâtre rubanné de bleu. Le travail irait probablement mieux, et la fonte serait meilleure, si l'on augmentait la proportion de la castine.

(8) *Laitier du fourneau de Torgelow* en Poméranie, dans lequel on fond des minerais des prairies très phosphoreux (M. Karsten); blanc bleuâtre, plutôt émaillé que vitreux. Sa p. s. est de 2,62. Il contient une trace d'acide phosphorique.

(9) *Laitier du fourneau de Cuzern* (département de Lot-et-Garonne); vitreux, d'un bleu verdâtre. On l'obtient quand le fourneau marche bien et produit de la fonte grise.

(10) *Laitier du fourneau de Gesberg* en Suède, dans

Digitized by Google

lequel on fond du minerai de fer oxidulé, composé de :

| | |
|---|---|
| Oxidule de fer..... | 0,586 |
| Oxide de manganèse. . | 0,019 |
| Silice..... | 0,260 |
| Chaux..... | 0,066 |
| Magnésie..... | 0,036 |
| Alumine..... | 0,036 |
| | 1,003 |

Ce laitier est vitreux, transparent, très fusible. (*Journal des maîtres de forge de Suède.*)

(11) *Laitier du fourneau de Lesebo* en Smoland, dans lequel on traite un minerai qu'on recueille sur le bord de la mer, et qui est composé de :

| | |
|---|---|
| Protoxide de fer..... | 0,626 |
| Protoxide de manganèse. | 0,026 |
| Silice..... | 0,204 |
| Magnésie..... | 0,058 |
| Acide phosphorique. ... | 0,007 |
| Perte au feu..... | 0,075 |
| | 0,996 |

Ce laitier est vitreux, d'un vert-pomme passant au vert-olive, et rempli de grains pierreux blancs non fondus. (M. Morell.)

(12) *Laitier du fourneau d'Ekersholm*, au Taberg en Smoland, dans lequel on fond des minerais magnétiques (M. Zachrisson); très boursouflé, d'un jaune-isabelle à la surface, et d'un gris de fer clair à l'intérieur, peu fusible. Ce laitier est très remarquable par la grande proportion d'oxide de titane qu'il contient : on le rendrait certainement plus fusible en augmentant la proportion de la castine et en ajoutant du quarz. La fonte du fourneau d'Ekersholm donne du *fer tendre*.

Digitized by Google

*Laitiers provenant de minerais carbonatés.*

| | Allevard. (1) | Allevard. (2) | Sainte-Hélène. (3) | Sainte-Hélène. (4) | Pinsot. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,560 | 0,545 | 0,530 | 0,710 | 0,520 |
| Chaux. . . . . | 0,130 | 0,075 | 0,150 | 0,072 | 0,302 |
| Magnésie.. . . . . | 0,093 | 0,066 | 0,089 | 0,052 | 0,052 |
| Alumine.. . . . . | 0,065 | 0,043 | 0,010 | 0,025 | 0,050 |
| Protoxide de fer. . . . | 0,050 | 0,100 | 0,100 | 0,050 | 0,016 |
| — de manganèse. . | 0,095 | 0,134 | 0,100 | 0,065 | 0,047 |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | trace. |
| | 0,993 | 0,963 | 0,970 | 0,974 | 0,987 |

| | Bouttancourt. (6) | Styrie et Carinthie. (7) | Styrie et Carinthie. (8) | Styrie et Carinthie. (9) | Normandie (10) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,470 | 0,530 | 0,500 | 0,640 | 0,404 |
| Chaux. . . . . | 0,206 | 0,130 | 0,210 | 0,080 | 0,272 |
| Magnésie.. . . . . | ..... | 0,090 | 0,045 | 0,050 | 0,012 |
| Alumine.. . . . . | 0,239 | 0,040 | 0,080 | 0,090 | 0,168 |
| Protoxide de fer. . . . | 0,046 | 0,040 | 0,050 | 0,090 | 0,210 |
| — de manganèse. . | 0,030 | 0,180 | 0,110 | 0,070 | 0,008 |
| | 0,991 | 1,010 | 0,995 | 1,020 | 0,974 |

| | Musen. (11) | Musen. (12) | Musen. (13) | Hamm. (14) | Hamm. (15) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,528 | 0,570 | 0,454 | 0,496 | 0,484 |
| Chaux. . . . . | 0,056 | 0,056 | 0,042 | ..... | ..... |
| Magnésie. . . . . | 0,090 | 0,138 | 0,086 | 0,152 | 0,102 |
| Alumine.. . . . . | 0,034 | 0,106 | 0,046 | 0,090 | 0,066 |
| Protoxide de fer. . . . | 0,014 | 0,068 | 0,018 | 0,004 | 0,001 |
| — de manganèse. . | 0,262 | 0,054 | 0,334 | 0,258 | 0,340 |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | 0,007 | 0,001 | 0,001 |
| | 0,984 | 0,992 | 0,987 | 1,001 | 0,994 |

(1) (2) *Laitiers du fourneau d'Allevard* (département de l'Isère); bulleux, nuancés de gris, de verdâtre et de bleuâtre, mélangés de débris de quarz, qu'on a trié avec soin pour faire l'analyse.

Digitized by Google

(3) (4) *Laitiers du fourneau de Sainte-Hélène* (Savoie), dans lequel on fond le fer spathique des mines de Saint-George d'Heurtières ; — (3) noir, poreux et très léger ; se produit quand le fourneau commence à se déranger ; — (4) d'un gris-jaune sale, poreux, mal fondu et rempli de morceaux de quarz et de charbon, et de grains de fonte ; s'obtient lorsque le fourneau va très mal.

(5) *Laitier du fourneau de Pinsot,* près d'Allevard (département de l'Isère), dirigé par M. Chaper ; homogène, vert-olive clair, pierreux et entièrement cristallin, en partie attaquable par les acides. Sa composition peut être représentée par la formule $5(Ca, Mg, Mn, f) S^2 + AS$.

(6) *Laitier du fourneau de Bouttancourt* (département des Ardennes) ; partie vitreux, partie pierreux, d'un gris verdâtre. On le regarde comme bien fusible. Il renferme une quantité notable de sulfure de calcium.

(7) (8) (9) *Laitiers des fourneaux de Styrie* et *de Carinthie* (M. Guenyvreau) ; — (7) gris, présentant dans toute sa masse des aiguilles entre-croisées ; — (8) pierreux. P. s. 275.

(10) *Laitier d'un fourneau de Normandie* obtenu quand le travail va mal ; en partie vitreux et en partie pierreux, à texture très cristalline, boursouflé, couleur purée de pois ; complètement attaquable par les acides.

(11) (12) (13) *Laitiers des fourneaux de Musen,* près de Siegen (Grand-Duché du Rhin), dans lesquels on traite le fer spathique très manganésifère du Stahlberg ; — (11) partie pierreux, partie vitreux, bien fusible ; s'obtient quand le fourneau produit de la fonte blanche lamelleuse ; — (12) partie pierreux, partie vitreux, bulleux, d'un vert bouteille ; s'obtient lorsque le fourneau produit de la fonte truitée. — (13) Laitier dit *sulfureux,* bulleux, d'un vert-olive clair, attaquable par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

(14) (15) *Laitiers du fourneau de Hamm* (comté de Lamark), dans lequel on fond un mélange de fer spathique et d'hématite brune manganésifère, sans addition de fondans ; — (14) obtenu quand la fonte est grise ; — (15) obtenu quand

Digitized by Google

la fonte est blanche et lamelleuse. Lorsque l'on obtient de la fonte blanche et caverneuse, et que le fourneau est surchargé de minerai, le laitier est composé de :

| | |
|---|---|
| Silice..... | 0,378 |
| Magnésie..... | 0,086 |
| Alumine..... | 0,021 |
| Protoxide de fer..... | 0,215 |
| Protoxide de manganèse. | 0,292 |
| Soufre..... | trace. |
| | 0,992 |

*Laitiers provenant de fourneaux chauffés au coke.*

| | Dudley. | Dowlais. | | Janon. | | Bayanges. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Silice. . . . . | 0,406 | 0,432 | 0,354 | 0,366 | 0,388 | 0,466 | 0,335 |
| Chaux. . . . | 0,322 | 0,352 | 0,384 | 0,358 | 0,370 | 0,283 | 0,430 |
| Magnésie. . . | ..... | 0,040 | 0,015 | 0,048 | 0,032 | ..... | 0,010 |
| Alumine. . . | 0,168 | 0,120 | 0,162 | 0,184 | 0,152 | 0,188 | 0,190 |
| Protox. de fer | 0,104 | 0,042 | 0,012 | 0,020 | 0,044 | 0,018 | 0,010 |
| — de mang.. | ..... | ..... | 0,026 | ..... | ..... | 0,026 | 0,010 |
| Soufre. . . . | ..... | ..... | 0,014 | 0,010 | 0,008 | 0,012 | 0,010 |
| | 1,000 | 0,986 | 0,967 | 0,986 | 0,994 | 0,993 | 0,995 |

(1) *Laitier d'un fourneau de Dudley,* près de Birmingham, le travail allant bien; compacte, gris verdâtre.

(2) (3) *Laitiers d'un fourneau de Dowlais,* près de Mertyr-Tidvil (pays de Galles); — (2) pierreux et un peu caverneux, renfermant dans les cavités beaucoup de cristaux ayant la forme d'un prisme droit octogonal tronqué net, couleur purée de pois, veiné de parties vitreuses, d'un vert-bouteille foncé. Il est difficilement attaquable par les acides. Sa formule est à très peu près : $(Ca, Mg, M, f)S + AS$, comme celle de l'idocrase, avec laquelle il est isomorphe. — (3) Se produit lorsque le travail du fourneau est mauvais. Il est noir et opaque, facilement attaquable par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

(4) (5) *Laitiers du fourneau du Janon,* près de Saint-

Digitized by Google

Etienne (département de la Loire); — (4) obtenu quand le fourneau produit de la fonte grise; vitreux, d'un gris bleuâtre nuancé de gris noirâtre, demi transparent, très dur, attaquable par les acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré; — (5) obtenu quand le fourneau produit de la fonte blanche sublamellaire, à cassure luisante, gris-brun, attaquable par les acides, etc.

(6) (7) *Laitiers du fourneau d'Hayanges* (département de la Moselle); — (6) vitreux, d'un gris clair, translucide, mêlé de quelques parties blanches et opaques, très facilement attaquable par les acides, etc.; — (7) compacte, pierreux, mêlé de parties vitreuses, opaque, à cassure inégale ou sublamellaire, grisâtre dans la cassure, et d'un blanc mat à la surface; très facilement attaquable par les acides, etc. On obtient ce laitier depuis que l'on a pris le parti d'augmenter la proportion de la castine : on a reconnu que cette augmentation a considérablement amélioré la qualité de la fonte.

Il est indubitable que le soufre se trouve dans les laitiers d'Hayanges combiné avec du calcium, et que le sulfure de calcium n'est que mélangé avec la matière siliceuse; car on le voit s'accumuler dans certaines parties, tandis que d'autres en sont totalement privées; les veines blanches que renferment le numéro (6) le présentent quelquefois pur. Il en est probablement de même dans la plupart des autres laitiers sulfureux; mais il y a lieu de croire cependant que dans quelques-uns le soufre est combiné avec du manganèse métallique. Remarque.

Aucune des analyses qui viennent d'être citées ne fait mention de l'acide phosphorique; ce n'est pas que l'on soit assuré de son absence, mais c'est que la recherche de cet acide, qui ne peut s'y trouver qu'en petite quantité, étant fort difficile, n'a pas encore été entreprise d'une manière convenable. M. Karsten pense que tout l'acide phosphorique que les minerais de fer peuvent contenir est réduit dans les hauts-fourneaux, et que le phosphore passe tout entier dans la fonte; mais nous ne partageons pas cette opinion, et nous avons fait voir par des expériences en petit que les Acide phosphorique.

Digitized by Google

laitiers peuvent retenir une proportion considérable d'acide phosphorique.

### ARTICLE III. — *Scories.*

Caractères. Les *scories* de toute sorte que l'on obtient en préparant le fer et l'acier ont à peu près le même aspect; elles sont pesantes, plus ou moins boursouflées, d'un noir foncé un peu métalloïde, et tirant quelquefois sur le gris olivâtre. Leur cassure est presque toujours cristalline, et il se trouve même souvent des cristaux réguliers dans les cavités. Ces cristaux ont fréquemment la forme du péridot et du pyroxène. Elles font tourner vivement le barreau aimanté; mais elles ne sont pas assez magnétiques pour que leur poussière puisse s'attacher à ce barreau. Elles contiennent souvent des particules de fer métallique qui s'aplatissent sous le marteau, et qu'on peut en séparer par le tamisage. Elles font gelée avec les acides forts; elles donnent du gaz nitreux avec l'acide nitrique, et lorsqu'elles sont bien pures, l'acide sulfurique et l'acide muriatique les attaquent sans aucun dégagement de gaz hydrogène.

Composition. Les scories sont essentiellement composées de silice et de protoxide de fer; elles ne contiennent jamais qu'une très petite quantité de chaux, de magnésie et d'alumine; mais il y en a qui renferment une proportion considérable de manganèse. Enfin on trouve toujours dans les scories qui proviennent de l'affinage des fontes phosphoreuses, de l'acide phosphorique en quantité notable, et quelquefois même assez forte.

Saturation. La proportion relative de la silice et des bases varie beaucoup dans les scories. Elles se rapprochent ordinairement des silicates BS et $B^3S$; mais on en voit fréquemment qui renferment un tel excès de bases, qu'il y a dans celles-ci jusqu'à quatre fois autant d'oxigène que dans la silice; et d'autres au contraire qui contiennent une si grande proportion de silice, qu'elles atteignent le terme de saturation des silicates $BS^2$. Ainsi, en comparant les termes extrêmes, on trouve que pour une même quantité de silice, si la quantité d'oxigène contenue dans les bases de l'un de ces termes est 1,

Digitized by Google

la quantité contenue dans les bases de l'autre est 8. Entre ces deux termes il existe une variété infinie de combinaisons qui passent des unes aux autres par degrés insensibles, et ce n'est que rarement et comme par accident qu'elles prennent une composition régulièrement atomique, si ce n'est, à ce qu'il paraît, dans les parties cristallisées. La composition d'une masse de scorie, provenant d'une même opération varie même dans ses différentes parties selon que celles-ci ont été exposées à une température plus ou moins élevée, ou qu'elles se sont trouvées plus ou moins immédiatement au contact du fer ou du charbon, etc. On remarquera qu'en général les scories de forge sont beaucoup plus riches que les scories des fours à réverbère.

*Scories de forges catalanes.*

| | Saint-Amand. (1) | Saint-Martial. (2) | Rouen. (3) | Bélabre. (4) | Les Arques. (5) | Blanquefort. (6) | Ria. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,295 | 0,300 | 0,192 | 0,194 | 0,225 | 0,200 | 0,288 |
| Protox. de fer | 0,590 | 0,636 | 0,744 | 0,735 | 0,710 | 0,702 | 0,636 |
| — de mang.. | 0,030 | 0,014 | ..... | ..... | 0,020 | 0,018 | 0,086 |
| Chaux. . . . | 0,005 | 0,024 | 0,006 | 0,013 | 0,020 | 0,030 | 0,026 |
| Magnésie. . . | ..... | ..... | ..... | 0,006 | ..... | 0,014 | 0,002 |
| Alumine. . . | 0,080 | 0,014 | 0,044 | 0,040 | 0,025 | 0,016 | 0,016 |
| | 1,000 | 0,988 | 0,986 | 0,988 | 1,000 | 0,980 | 0,976 |
| Fonte à l'essai | 0,450 | 0,475 | 0,574 | ..... | 0,600 | ..... | 0,490 |

| | Ax. (8) | Viedessos. (9) | Viedessos. (10) | Pinsot. (11) | Pinsot. (12) | Pinsot. (13) | Henneberg. (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice . . . . . | 0,311 | 0,290 | 0,270 | 0,248 | 0,333 | 0,496 | 0,291 |
| Protox. de fer. | 0,314 | 0,377 | 0,362 | 0,610 | 0,567 | 0,430 | 0,517 |
| —de mangan. | 0,274 | 0,176 | 0,192 | 0,032 | 0,033 | 0,040 | 0,029 |
| Chaux. . . . | 0,032 | 0,086 | 0,134 | 0,030 | ..... | 0,018 | 0,026 |
| Magnésie. . . | 0,024 | 0,015 | 0,018 | 0,016 | 0,024 | 0,020 | 0,092 |
| Alumine. . . | 0,036 | 0,032 | 0,010 | 0,074 | 0,030 | ..... | 0,043 |
| | 0,991 | 0,976 | 0,986 | 1,010 | 0,987 | 1,004 | 0,998 |
| Fonte à l'essai | 0,250 | 0,300 | 0,321 | 0,545 | ..... | 0,340 | ..... |

(1) (2) (3) (4) *Scories provenant du travail des an-*

Digitized by Google

*ciennes forges à bras*, abandonnées depuis l'invention des hauts-fourneaux. On trouve des monceaux énormes de ces scories dans presque toutes les forêts, et le plus souvent à une grande distance des cours d'eau.

(1) *Scorie de Saint-Amand* (Nièvre).

(2) *Scorie de Saint-Martial* (Dordogne).

(3) *Scorie de la Seine-Inférieure*, entre Rouen et Dieppe.

(4) *Scorie de Bélabre* (Indre); compacte, cristalline et peu boursouflée. La silice contient environ trois fois autant d'oxigène que les bases.

(5) *Scorie de la forge catalane des Arques* (Lot). Le travail, dans cette forge, a beaucoup d'analogie avec celui des anciennes forges à bras : on y traite des minerais en morceaux amorphes, dits d'*alluvion*.

(6) *Scorie de la forge catalane de Blanquefort* (Lot-et-Garonne). Cette forge est du même genre que celle des Arques.

(7) *Scorie de la forge catalane de Rïa*, près de Prades (Pyrénées-Orientales), recueillies dans le milieu du travail.

(8) *Scorie commune de la forge catalane d'Ax* (Arriége), dans laquelle on traite le minerai de Vicdessos; très boursouflée et légère.

(9) (10) *Scories des forges catalanes de la vallée de Vicdessos*. — (9) Provenant du commencement de l'opération; — (10) provenant de la fin de l'opération.

(11) (12) (13) *Scorie de la forge catalane de Pinsot*, près d'Allevard (Isère), dans laquelle on a traité pendant quelque temps, mais sans avantage, le fer spathique décomposé, dit *mine douce*. — (11) Le travail allant bien, elle contenait 0,30 de fer métallique, qui se trouve compris dans la fonte qu'on en a extraite par l'essai; — (12) le travail allant médiocrement, dites *scories bleues*, parce-qu'elles sont d'un noir bleuâtre; — (13) le travail allant très mal.

(14) *Scorie du Stuckofen de Henneberg*, dans la Thuringe. (M. Karsten.)

Digitized by Google

*Scories provenant de l'affinage de fontes manganésées.*

| | Allevard. | | | Rives. | | Musen. | Altena. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Silice. . . . . | 0,230 | 0,190 | 0,080 | 0,293 | 0,210 | 0,190 | 0,144 |
| Protox. de fer | 0,450 | 0,515 | 0,800 | 0,404 | 0,702 | 0,648 | 0,642 |
| — de mang.. | 0,290 | 0,105 | 0,035 | 0,100 | 0,035 | 0,126 | 0,190 |
| Chaux. . . . | 0,020 | 0,170 | 0,070 | 0,143 | 0,043 | 0,018 | 0,030 |
| Magnésie. . . | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,010 | 0,005 | 0,004 | ..... |
| Alumine. . . | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,010 | 0,005 | ..... | ..... |
| | 1,010 | 1,000 | 0,995 | 0,960 | 1,000 | 0,986 | 1,006 |
| Fonte à l'essai | ..... | ..... | 0,615 | 0,314 | 0,562 | ..... | ..... |

(1) (2) (3) *Scories des forges d'Allevard* (Isère), dans lesquelles on affine par la méthode bergamasque. — (1) *Scorie de mazéage.* On voit qu'elle est fort riche en manganèse : la fonte mazée n'en contient presque plus. — (2) (3) *Scories* produites dans le cours du travail de l'affinage proprement dit.

(4) (5) *Scories des acieries de Rives* (Isère), dans lesquelles on affine un mélange de fontes d'Allevard et de fontes de Savoie. — (4) Légères et boursouflées. — (5) Cristallisées et très métalloïdes.

(6) *Scories des aciéries de Musen* (grand-duché du Rhin, dans lesquelles on affine des fontes blanches lamelleuses.

(7) *Scories des forges d'Altena* (grand duché du Rhin), dans lesquelles on affine par la méthode dite d'*Osmund* les fontes blanches cristallines de Musen, etc.

Digitized by Google

*Scories provenant de l'affinage de fontes communes.*

| | Sauvigny (1) | Guérigny (2) | Messarges (3) | Fretteval (4) | Framont (5) | Ichou. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice.. . . . . | 0,198 | 0,088 | 0,185 | 0,164 | 0,162 | 0,280 |
| Protoxide de fer. . . | 0,740 | 0,840 | 0,752 | 0,790 | 0,778 | 0,700 |
| — de manganèse. | 0,036 | 0,025 | 0,020 | 0,006 | 0,014 | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,018 | 0,022 | 0,020 | 0,030 | 0,032 | 0,004 |
| Magnésie.. . . . . | ..... | 0,010 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,012 | 0,020 | 0,012 | 0,012 | 0,014 | 0,008 |
| | 1,004 | 1,005 | 0,989 | 1,002 | 1.000 | 0,992 |
| Fonte à l'essai. . . . | 0,570 | 0,644 | 0,570 | 0,610 | 0.610 | ..... |

| | Skebo. (7) | Suède. (8) | Torgelow. (9) | Torgelow. (10) | Petit. (11) | Petit. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice.. . . . . | 0,076 | 0,316 | 0,172 | 0,056 | 0,109 | 0,095 |
| Protoxide de fer. . . | 0,821 | 0,673 | 0,613 | 0,855 | 0,667 | 0,768 |
| — de manganèse. | 0,068 | 0,007 | 0,005 | trace. | 0,008 | 0,005 |
| Chaux . . . . . | ..... | ..... | 0,027 | 0,024 | 0,035 | 0,010 |
| Magnésie.. . . . . | 0,028 | ..... | 0,001 | trace. | ..... | ..... |
| Alumine.. . . . . | 0,011 | ..... | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Potasse.. . . . . | ..... | ..... | trace. | trace. | 0,010 | 0,054 |
| Acide phosphorique. | ..... | ..... | 0,165 | 0,047 | 0,169 | 0,086 |
| | 1,004 | 0,996 | 0,985 | 0,983 | 0,999 | 0,999 |

(1) *Scorie de mazéage de la petite forge de Sauvigny* (département de la Nièvre). Il y en a de moins riches en fer, mais elles ne produisent jamais moins de 0,40 de fonte à l'essai.

(2) *Scorie* dite *laitier clair de la grosse forge de Guérigny* (département de la Nièvre).

(3) *Scorie* dite *laitier clair de la grosse forge de Messarges* (département de l'Allier).

(4) *Scorie* dite *laitier clair de la grosse forge de Fretteval* (département de Loir-et-Cher).

(5) *Scorie* dite *laitier clair des grosses forges de Framont* (département des Vosges).

(6) *Scorie* provenant de l'affinage de la fonte du four-

Digitized by Google

neau de Pissos, à la forge d'Ichou (département des Landes); formée de la réunion confuse de cristaux assez gros, facilement mesurables, et dont la forme se rapporte exactement à celle du péridot. Sa composition s'accorde aussi avec la formule de ce minéral.

(7) *Scorie d'affinage de Skebo* en Suède. (M. Sefstrom.) C'est la plus riche que l'on ait obtenue, et par conséquent la plus propre à servir dans l'affinage.

(8) *Scorie d'affinage de Suède*, cristallisée sous la forme du pyroxène. (M. Mitscherhich.)

(9) (10) *Scories d'affinage de la fonte phosphoreuse de Torgelow*, en Poméranie. (M. Karsten.) — (9) Dite *crue*, p. s., 3,94; — (10) dite *riche*, p. s. 3,88; mal fondue et poreuse.

(11) (12) *Scories obtenues à Pertz* en Neumark, dans une opération que l'on a faite pour essai en ajoutant à la fonte phosphoreuse de Pertz un douzième de son poids de potasse de Russie, et un quinzième de chaux calcinée. L'allure du travail était sèche, et le fer qui en est résulté était cassant à chaud et à froid. — (11) *Crue*, bien fondue; — (12) *riche*, assez bien fondue.

*Scories provenant de l'affinage à la houille.*

| | Dudley. (1) | Firmy. (2) | Dowlais. (3) | Dowlais. (4) | Skebo. (5) | Convain. (6) | Basse-Loire. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,276 | 0,312 | 0,368 | 0,424 | 0,461 | 0,276 | 0,158 |
| Protox. de fer | 0,612 | 0,665 | 0,610 | 0,520 | 0,450 | 0,520 | 0,824 |
| — de mang.. | ..... | 0,009 | ..... | ..... | 0,019 | ..... | ..... |
| Chaux . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,010 | 0,204 | ..... |
| Magnésie. . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,020 | ..... | ..... |
| Alumine. . . | 0,040 | ..... | 0,015 | 0,033 | 0,030 | ..... | 0,020 |
| Acid. phosph | 0,072 | 0,017 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1.000 | 1,003 | 0,993 | 0,977 | 0,990 | 1,000 | 1,002 |
| Fonte à l'essai | 0,505 | ..... | 0,470 | 0,410 | ..... | 0,400 | ..... |

(1) *Scorie de finerie de Dudley*, près de Birmingham. La grande quantité d'acide phosphorique qu'elle contient



Digitized by Google

prouve que la plus grande partie du phosphore que renferme la fonte s'acidifie pendant l'affinage.

(2) *Scorie de finerie de Firmy* (département de l'Aveyron), provenant de l'affinage de la fonte sans addition. On a trouvé qu'on diminuait considérablement le déchet de la fonte en introduisant dans le fourneau une certaine quantité de calcaire ferrugineux ; alors les scories contiennent 0,244 de silice, 0,070 à 0,080 de chaux, manganèse, etc., et 0,650 de protoxide de fer.

(3) *Scorie de puddlage de Dowlais*, près de Mertyr-Tidwil (pays de Galles); compacte, noire grisâtre; poussière olivâtre.

(4) *Scorie de chaufferie de Dowlais;* entièrement cristalline, composée de grandes lames éclatantes entre-croisées, d'un gris noirâtre ; poussière gris olivâtre.

(5) *Scorie de puddlage de Skebo* en Suède, obtenue dans un essai de puddlage qui a été fait avec la fonte grise de Norberg. L'opération a été longue, et la scorie est restée très pâteuse. (M. Sefstrom.)

(6) *Scorie de puddlage de Couvain* (Pays-Bas), provenant d'une opération dans laquelle on avait fait la brasque en chaux. Cette scorie était bien coulante.

(7) *Scorie* qui coule, pendant le puddlage, entre les plaques de fonte qui forment la sole des fours à réverbère à la *Basse-Indre*, près de Nantes. Elles est stalactiforme. La silice contient les deux cinquièmes de l'oxigène des bases.

### ARTICLE IV. — *Battitures et produits divers.*

Caractères.

A. *Battitures.* — M. Mosander a observé que les *battitures* sont toujours composées de deux couches distinctes. La couche supérieure ressemble à une matière fondue ; elle est un peu poreuse, d'un gris de fer tirant un peu sur le rouge, avec un léger éclat métallique. Sa poussière est d'un gris-noir; elle est très fortement magnétique. La couche intérieure est très poreuse, d'un gris-noir métallique. Elle est plus dure, moins cassante et moins fortement magnétique que la couche extérieure. M. Mosander a analysé les deux couches A et B provenant d'un même morceau, des

Digitized by Google

écailles minces C détachées de la surface extérieure de la couche extérieure et des écailles D détachées de la surface intérieure de la couche intérieure; il a eu les résultats suivans :

| | A. | B. | C. | D. |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide de fer.. | 0,650 | 0,734 | 0,468 | 0,726 |
| Peroxide de fer... | 0,347 | 0,255 | 0,528 | 0,264 |
| Silice..... | 0,003 | 0,011 | 0,004 | 0,010 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Fer métallique... | 0,743 | 0,744 | 0,708 | 0,743 |
| Oxigène..... | 0,255 | 0,245 | 0,298 | 0,246 |

et il en conclut qu'indépendamment des silicates qu'elles contiennent, elles sont composées de 1 atome de protoxide de fer et 3 atomes de peroxide. L'analyse que nous avions faite antérieurement sur un morceau de battiture très mince et non divisible nous avait conduit à la regarder comme composée de 1 atome de protoxide et 2 atomes de peroxide.

B. *Silice radiée, titane cubique.* — Quand on démolit la chemise des hauts-fourneaux, on frouve souvent au fond ou dans les angles du creuset des amas de laitier et de fer qui sont remplis de nodules ou de veinules d'une substance concrétionnée et radiée, tendre, légère et du plus beau blanc soyeux, et des cristaux cubiques très petits, mais doués d'un grand éclat et d'un beau rouge de cuivre. La substance blanche est de la silice pure : les anciens métallurgistes la désignaient sous le nom d'*amiante des fourneaux*. Les cubes sont du titane métallique absolument pur. Les anciens les prenaient pour de la pyrite, mais M. Wollaston a fait connaître leur nature.

C. *Cadmie zincifère.* — Quand on fond des minerais *zincifères,* on ne trouve de zinc ni dans la fonte ni dans les laitiers : ce métal se volatilise en totalité; mais arrivé à une certaine hauteur dans le fourneau, il s'oxide de nouveau et se dépose sur les parois en forme de couronne : c'est ce que l'on nomme de la *cadmie*.

L. *Efflorescences alcalines.* — On a recherché plusieurs fois si les laitiers contenaient une portion de l'alcali que ren-



Digitized by Google

ferment les cendres des combustibles; mais on n'en a jamais trouvé que des traces. Il n'y a pas non plus de métal alcalin dans la fonte. Les alcalis sont donc volatilisés en totalité; effectivement l'on observe souvent des efflorescences salines au-dessus de l'ouverture de la coulée, et à l'orifice du gueulard. Dans les fourneaux de Mertyr-Tidwil ces efflorescences sont assez abondantes pour que les ouvriers prennent la peine de les recueillir; ils s'en servent pour faire leur lessive. Ces efflorescences se composent d'une matière scoriacée, noire, enduite d'une substance blanche très déliquescente. La substance déliquescente a été trouvée composée de :

| | | |
|---|---|---|
| Carbonate de potasse.. | 0,63 | 1,00 |
| Sulfate de potasse.... | 0,37 | |

et la matière scoriacée de :

| | |
|---|---|
| Silice..... | 0,343 |
| Protoxide de fer.. | 0,260 |
| Alumine..... | 0,040 |
| Chaux..... | 0,052 |
| Potasse..... | 0,205 |
| Laitier mélangé.. | 0,100 |
| | 1,000 |

Il est probable qu'une partie de l'alcali se combine d'abord dans les laitiers, mais qu'à mesure que ceux-ci passent devant la tuyère, il s'en sépare par volatilisation, et s'échappe par toutes les ouvertures. On conçoit que cet alcali en vapeur doit attaquer fortement toutes les substances siliceuses qu'il touche : de là vient qu'il se trouve en partie à l'état de silicate dans les efflorescences.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Généralités.*

Parmi les substances ferrugineuses, on ne soumet ordinairement aux essais de la *voie sèche* que celles dans lesquelles il est possible de doser le fer rigoureusement, ou

Digitized by Google

du moins très approximativement par ce moyen. Dans toutes ces substances le fer est à l'état d'oxide : ce sont, 1°. les minéraux qui sont employés en grand pour en extraire le fer, et qui sont, à cause de cela, qualifiés de *minerais*; 2°. les carbonates et les silicates divers qui ne contiennent ni plomb ni cuivre; et 3°. un certain nombre de produits d'arts. Mais nous nous occuperons en outre de quelques minéraux qui renferment, outre l'oxide de fer, du chrôme, du tungstène, du tantale, etc.

*Minerais.* — Voici quels sont les minerais de fer, avec l'indication des substances qu'ils contiennent en combinaison ou en mélange intime, et de leurs gangues habituelles.

1°. Le *fer oxidé magnétique*. Il est souvent pur; mais il contient quelquefois une quantité notable d'oxide de titane. Ses gangues sont le quarz, les roches stéatiteuses et le gneiss.

2°. Le *fer oxidé magnétique titané*. Il contient en combinaison de l'oxide de titane et du protoxide de manganèse. Ses gangues sont les mêmes que celles du fer oxidé magnétique, et en outre des roches basaltiques et des sables qui contiennent des *gemmes*, et un grand nombre de pierres diverses.

3°. Le *fer oligiste*. Il est toujours pur. Ses gangues sont les mêmes que celles du fer oxidé magnétique.

4°. La *franklinite*. Elle contient en combinaison de l'oxide de zinc et du deutoxide de manganèse. Ses gangues sont le quarz, le grenat, etc., et les roches primitives.

5°. Le *fer oxidé* et le *fer hydraté, compactes* ou *hématites*. Ils peuvent contenir du deutoxide ou du peroxide de manganèse, de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique. Leurs gangues sont le quarz, les roches primitives, les calcaires argileux, les argiles sableuses.

6°. Le *fer oxidé* et le *fer oxidé hydraté*, souvent oolitiques, *des terrains calcaires*. Ils peuvent contenir du deutoxide et du peroxide de manganèse, de l'acide phosphorique, de l'argile, du carbonate et du silicate de fer, du carbonate et du silicate de zinc. Leur gangue est le calcaire oolitique pur ou le calcaire compacte argileux.

Digitized by Google

7°. Le *fer oxidé* et le *fer hydraté*, dits d'*alluvion*, qui sont très fréquemment oolitiques. Ils peuvent contenir du deutoxide et du peroxide de manganèse, de l'acide phosphorique, de l'argile, des silicates de fer magnétiques, du fer titané et de l'hydrate d'alumine. Leurs gangues sont les argiles sableuses et le quarz.

8°. Le *fer carbonaté spathique*. Il peut contenir du carbonate de manganèse et du carbonate de magnésie; quelquefois, mais rarement, du carbonate de chaux : il ne renferme jamais d'acide phosphorique ni d'acide arsénique. Ses gangues sont le quarz, les gneiss, les roches talqueuses.

9°. Le *fer carbonaté compacte*. Il peut contenir du carbonate de manganèse, du carbonate de magnésie, du carbonate de chaux, de l'acide phosphorique, de l'argile, du bitume. Ses gangues sont les grès houillers, les argiles schisteuses, la houille, et les calcaires compactes et argileux.

10°. Les *grenats*. Outre la silice, ils peuvent contenir de la chaux, de la magnésie, de l'oxide de manganèse et de l'alumine. Ils ont pour gangue des roches primitives.

11°. La *chamoisite* et les *alumino-silicates analogues*. Outre la silice et l'alumine, ils peuvent contenir de la chaux, de la magnésie et un alcali. Leurs gangues sont les roches primitives et les calcaires argileux.

*Carbonates* et *silicates multiples*. — On trouve dans la nature une variété infinie de carbonates à base de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. (*Voy*. T. I, p. 622.) Les silicates des mêmes bases sont encore plus variés, et en outre il y a des silicates qui contiennent du fer et d'autres bases que celles que nous venons de nommer. (*V*. section 2e.)

*Produits d'arts*. — Les produits d'arts sont ceux dont nous avons fait connaître la composition (section 3e), savoir : 1°. les laitiers, qui ne contiennent que fort peu de fer; 2°. les scories de forges catalanes et les scories d'affinage de toutes sortes, qui sont toutes au contraire fort riches; et 3°. les battitures, qui sont de l'oxide de fer presque pur. — On peut assimiler aux scories de forge, d'après leur composition, certaines scories de fourneaux à manche,

Digitized by Google

dans lesquels on traite des minerais de cuivre, de plomb et d'étain.

*Fourneaux.* — Les essais de fer exigent une température d'environ 140° à 150° p. On ne peut les effectuer, dans les laboratoires, que dans un fourneau à vent tirant bien, ou dans une forge munie d'un fort soufflet. Quand on peut disposer d'un four à porcelaine, on peut s'en servir, et cela est très commode, en ayant soin de placer les creusets près des alandiers, dans l'endroit où la chaleur est la plus forte. On bouche ces creusets avec un très grand soin, et on les enfonce dans une couche de sable de 2 à 3 centimètres d'épaisseur, sans les élever sur des fromages.

*Classification.* — Pour qu'un essai réussisse, il faut non-seulement que le fer puisse se fondre, mais encore que toutes les substances avec lesquelles il se trouve mélangé ou combiné puissent elles-mêmes former entre elles une combinaison fusible. Cette dernière condition exige le plus souvent que l'on ajoute un *flux* à la matière ferrugineuse dont on a à faire l'essai. La nature du flux que l'on doit employer dépend de la nature de la matière qu'il faut fondre. Sous ce rapport, on peut partager toutes les matières ferrugineuses en cinq classes, comme il suit :

Ire CLASSE. — *Matières ferrugineuses presque pures :* fer oxidé magnétique, fer oligiste, fer oxidé et fer oxidé hydrate compactes ou hématites, battitures.

IIe CLASSE. — *Matières ferrugineuses mêlées de quarz, et qui ne contiennent point ou presque point d'autres substances :* fer oxidé magnétique, fer oligiste, fer oxidé et hydraté compactes ou hématites; quelques minerais d'alluvion.

IIIe CLASSE. — *Matières ferrugineuses contenant de la silice et diverses bases, mais ne renfermant point ou presque point de chaux :* la plupart des minerais oxidés et hydratés, dits d'alluvion, et la plupart des minerais carbonatés compactes, qui sont les uns et les autres mêlés d'argile; les minerais oxidés et hydratés, qui ont pour gangue des roches primitives; les fers spathiques mêlés de quarz, et qui renfer-

Digitized by Google

ment toujours de la magnésie ou de l'oxide de manganèse; quelques grenats, les scories d'affinage, et la plupart des scories ferrugineuses qui proviennent du traitement des minerais de cuivre, de plomb et d'étain.

IV^e CLASSE. — *Matières ferrugineuses qui contiennent une ou plusieurs bases*, telles que chaux, magnésie, alumine, oxide de manganèse, oxide de titane, de tantale, de chrôme ou de tungstène, *mais qui ne renferment pas, ou qui ne renferment que très peu de silice.* — Les minerais oxidés et hydratés pauvres, de la formation du calcaire oolitique, qui sont toujours mêlés d'une grande quantité de carbonate de chaux; quelques variétés de fer carbonaté compacte qui sont dans le même cas; les fers spathiques sans gangue, qui contiennent toujours de la magnésie ou du manganèse; quelques variétés de fer oxidé et hydraté d'alluvion, qui ont pour gangue de l'hydrate d'alumine; le minerai de Saint-Brieux, qui est très alumineux; le fer titané, qui contient de l'oxide de titane et un peu d'oxide de manganèse; le fer chrômé, qui contient de l'oxide de chrôme et de l'alumine; le volfram, qui contient de l'acide tungstique et de l'oxide de manganèse; et les tantalites, qui contiennent de l'acide tantalique et de l'oxide de manganèse.

V^e CLASSE. — *Matières ferrugineuses qui contiennent de la silice, de la chaux et une autre base, et qui sont fusibles par elles-mêmes :* plusieurs minerais oxidés et hydratés des terrains calcaires : la chamoisite, quelques grenats, la plupart des scories provenant des forges à la catalane, les laitiers des hauts-fourneaux et des fourneaux à la Wilkinson, et quelques scories qui proviennent du traitement des minerais de cuivre, de plomb et d'étain.

*Mode d'opérer ordinaire.* — Avant d'indiquer les divers flux qu'on peut employer pour chacune de ces classes, nous allons décrire la manière de faire les essais de fer en général, et faire connaître toutes les conséquences utiles qu'on peut tirer du résultat de ces essais.

Creusets. Pour essayer les matières ferrugineuses on peut se servir de creusets nus, en terre ou en plombagine, ou de creusets

Digitized by Google

brasqués de charbon. La fonte n'adhère pas aux creusets de terre; mais les scories y adhèrent fortement, et il n'est pas possible de les peser. Dans les creusets de plombagine la fonte n'adhère jamais, et les scories s'en détachent presque toujours d'une manière nette; en sorte qu'on peut souvent en prendre le poids; mais comme pendant la fusion elles dissolvent une partie de la matière argileuse du creuset, la détermination de ce poids devient tout-à-fait inutile. Lorsqu'on opère dans des creusets nus, il faut nécessairement ajouter à la matière ferrugineuse une certaine quantité de charbon pour réduire l'oxide de fer, et il faut en ajouter un excès, parce que l'air qui pénètre dans les creusets en brûle une partie; mais si l'on en met trop, ce qui reste quand l'essai est terminé se dissémine dans la matière fondue, et empêche la fonte de se réunir en un seul culot. Les creusets nus ne résistent d'ailleurs pas aussi bien au feu que les creusets brasqués, parce que la brasque soutient les parois au moment où elles se ramollissent. La brasque dispense d'ailleurs d'ajouter aucun réactif à la matière ferrugineuse; elle permet de recueillir et de peser avec exactitude le culot entier, parce qu'il ne contracte aucune adhérence avec le charbon, et enfin elle empêche qu'aucune substance étrangère ne s'introduise dans la scorie, qui ne se compose par conséquent que des matières qui étaient mêlées avec de l'oxide de fer, et du flux que l'on a pu ajouter. Il convient donc en général de ne se servir que de creusets brasqués pour les essais de fer. (*Voy.* ce qui a été dit à ce sujet T. I, p. 34 et 79.)

Avantages de la brasque.

Après que la matière ferrugineuse a été pilée et passée au tamis de soie, on en prend un poids déterminé, que l'on met sur une feuille de papier verni ou dans une petite capsule de porcelaine ou de verre; on pèse ensuite le flux, et on le mélange très exactement avec la matière ferrugineuse à l'aide d'une spatule. On introduit le tout dans le creuset, en faisant en sorte qu'aucune poussière ne s'échappe dans l'air; on tasse la matière avec un pilon d'agate ou de porcelaine, et l'on unit bien sa surface, que l'on rend un peu convexe; on fait tomber au fond du creuset les particules qui peuvent s'être arrêtées sur les parois, à l'aide d'une spatule

Préparation de l'essai.

Digitized by Google

ou d'une barbe de plume, et l'on remplit enfin le creuset avec de la brasque tassée par couches successives. On le place alors sur un fromage, on y adapte un couvercle, et on l'introduit aussitôt dans le fourneau. (*Voy.* T. I, page 84.)

Fusion. On laisse le feu s'allumer de lui-même pendant une heure; on donne graduellement le vent pendant une heure à cinq quarts d'heure; on retire les creusets; on les laisse refroidir; on les casse et l'on en retire les culots. (*Voy.* T. I, page 146.)

Pesée. On pèse le culot entier; ensuite, en frappant légèrement dessus, on en détache aisément le culot de fonte; mais presque toujours la scorie, même lorsqu'elle est parfaitement fondue, présente à sa surface des grenailles de fonte qui sont souvent en très grand nombre, et dont on ne peut d'ailleurs jamais négliger le poids. Il est très facile de recueillir ces grenailles : pour cela on concasse grossièrement la scorie, on trie les morceaux qui ne contiennent pas de grenailles; on réduit le reste en poudre, et en promenant un barreau aimanté dans cette poudre, on en extrait tous les grains de fonte : on les réunit au culot; on pèse, et en retranchant le poids de celui-ci du culot total, on a le poids exact de la scorie par différence.

Dans le procès-verbal d'essai que l'on doit toujours rédiger, il faut noter avec soin l'aspect du culot total, et décrire séparément les caractères de la scorie et de la fonte, parce que cela donne des indices sur la nature des substances contenues dans la matière ferrugineuse soumise à l'essai. On doit examiner si la scorie est compacte ou bulleuse; vitreuse, émaillée ou pierreuse; transparente, translucide ou opaque; si elle présente des indices de cristallisation; quelle est sa couleur par réflexion ou par réfraction dans les éclats minces, ou si elle présente des nuances de couleur qui indiquent qu'elle n'est pas homogène. — Quant à la fonte, il faut la casser pour reconnaître sa ténacité et pour examiner son grain : souvent cela est fort difficile : on y parvient toujours cependant en enveloppant le culot dans une feuille de tôle ou de fer-blanc, en le plaçant sur une enclume, et frappant

Examen de la scorie.

Examen de la fonte.

Digitized by Google

dessus à grands coups de marteau. Les fontes de très bonne qualité s'aplatissent toujours un peu avant de se rompre; elles sont grises ou d'un blanc grisâtre, et à grains fins ou moyens. Les très mauvaises fontes se cassent facilement et sans changer de forme; il y en a même que l'on peut pulvériser; elles sont très cristallines à la surface, blanches, lamelleuses, et souvent remplies de cavités tapissées de cristaux. Mais entre ces deux extrêmes il y a une multitude de qualités diverses sur lesquelles les caractères extérieurs ne donnent que des indices plus ou moins probables.

*Mode d'opérer analytique.* — Quand on se contente, pour faire un essai, de procéder de la manière qui vient d'être décrite, on n'a aucun moyen de s'assurer qu'il n'a pas été fait de perte accidentelle, et l'on ne peut compter sur l'exactitude du résultat que lorsqu'on l'a vérifié par un second essai semblable. Mais l'on peut, en faisant subir à la matière ferrugineuse quelques opérations très simples avant de la fondre, se dispenser de faire l'essai en double, et en outre obtenir sur la nature de la matière des connaissances essentielles, et tellement précises qu'elles équivalent presqu'à une analyse par la *voie humide*. Ces opérations se réduisent à une calcination ou un grillage pour chasser les substances volatiles ou combustibles, et à un traitement par les acides pour doser les matières insolubles, et, par différence, celles qui se dissolvent. — On calcine les hydrates pour doser l'eau et tous les minerais qui contiennent des oxides de manganèse pour ramener ce métal à l'état d'oxide rouge, qui est fixe et connu. — On calcine et l'on grille les carbonates, et les minerais qui, comme ceux qui proviennent des terrains houillers, sont mêlés de matières combustibles. On grille aussi les scories et les laitiers qui sont mélangés de débris de charbon. La simple calcination suffit pour décomposer les carbonates; mais le résidu contient du protoxide et du peroxide dans un rapport inconnu et probablement variable, et le grillage est nécessaire pour amener la totalité du fer à l'état de peroxide.

Calcination.

Grillage.

On traite par l'acide acétique ou par l'acide nitrique

Traitement par l'acide acétique.

Digitized by Google

étendu, et à froid, les minerais qui ont pour gangue du calcaire pur ou magnésien. Ces acides dissolvent les deux carbonates terreux sans attaquer l'argile, les pierres, ni les oxides de fer. Après avoir bien lavé le résidu on le dessèche, on le pèse, et l'on calcule la proportion des carbonates dissous par différence.

Traitement par l'acide muriatique.

On traite par l'acide muriatique bouillant, ou, ce qui est préférable encore, par l'eau régale, les minerais qui contiennent des substances insolubles dans les acides : ces substances sont le plus souvent du quarz et de l'argile. On les dose, et l'on détermine d'après leur poids la proportion de fondant à ajouter pour faire l'essai, comme on le verra plus loin. Il faut remarquer que les argiles ne sont pas absolument inattaquables par l'acide muriatique, et que cet acide leur enlève toujours une certaine quantité d'alumine ; quantité d'autant plus grande que l'argile renferme une plus forte proportion de cette terre. On fait bouillir les minerais titanés dans l'acide sulfurique concentré, après les avoir bien porphyrisés ; par ce moyen on dissout le fer, le titane et le manganèse ; et les gangues pierreuses, qui résistent presque toutes à l'action de cet acide, peuvent être ainsi dosées. On verra plus tard quelle est l'utilité de ce dosage.

Traitement par l'acide sulfurique.

Fondant.

Quand toutes celles de ces opérations qui sont nécessaires pour chaque cas particulier ont été faites, on connaît la proportion des substances volatiles, des substances solubles dans l'acide acétique, et des substances insolubles dans l'acide muriatique et dans l'acide sulfurique que contient la matière à essayer. On y ajoute le fondant convenable, et l'on procède à la fusion. Ordinairement on a le choix entre plusieurs fondans ; mais si l'on veut avoir le moyen de vérifier l'exactitude de l'essai, et si l'on veut d'ailleurs en tirer tout le parti possible, il est indispensable d'employer un flux fixe, ou qui contienne une proportion rigoureusement déterminable de substances volatiles. Dans ce dernier cas l'on recherche cette proportion avec tout le soin possible, en soumettant le flux à une forte calcination ; c'est ce que l'on doit faire, par exemple, quand on se sert de carbonate de chaux pur ou mélangé de carbonate de magnésie.

Digitized by Google

Soient maintenant, A le poids de la matière ferrugineuse non calcinée ou *crue*, B le poids de la même matière calcinée, C le poids des fondans C′ C″, etc., *crus*, D le poids des mêmes fondans calcinés, P le poids de la matière insoluble dans l'acide muriatique ou dans l'acide sulfurique, R le poids des matières fixes solubles dans l'acide acétique; poids que l'on calcule aisément lorsqu'on connaît la perte qu'éprouve par la calcination la matière ferrugineuse non traitée par les acides, et le résidu du traitement de cette matière par l'acide acétique; M le poids du culot de fonte et des grenailles, S le poids de la scorie; O la perte de poids dans l'essai, qui représente la quantité d'oxigène dégagée par la réduction. Voici comment on doit disposer toutes ce données pour qu'on puisse d'un coup d'œil saisir tous les résultats utiles de l'essai. Tableau des résultats.

On a soumis à l'essai,

| | | | |
|---|---|---|---|
| A minerai cru = minerai calciné..... | | B | |
| On a ajouté C fondans crus = matières fixes..... | | D | |
| Total des matières fixes.. | | B + D | |
| On a obtenu..... Fonte..... | M | Total.. | M + S |
| Scorie..... | S | | |
| | | Perte.. | O |
| Fondans ajoutés..... | D | | |
| Matières vitrifiables..... | S—D | | |
| Matières insolubles dans l'acide muriatique, etc..... | T | | |
| Matières solubles dans l'acide muriatique, etc..... | S—D—T | | |
| Matières solubles dans l'acide acétique..... | R | | |
| Matières insolubles dans l'acide acétique et solubles dans l'acide muriatique..... | S—D—T—R | | |

Lorsque le fer contenu dans la matière à essayer est à un degré connu d'oxidation, et que cette matière ne renferme qu'une très petite quantité de manganèse, la quantité Moyen de vérification.

Digitized by Google

d'oxigène O doit correspondre à très peu près à la quantité de fonte M, et si cela a lieu l'on est assuré que l'essai est exact. Il ne faut pourtant pas s'attendre à une correspondance rigoureuse, parce que la fonte n'est pas du fer pur, et qu'elle contient toujours du charbon : aussi trouve-t-on que dans les essais ordinaires le peroxide de fer ne perd que 0,29 à 0,30 d'oxigène. D'un autre côté cependant la quantité d'oxide de fer qui reste dans les scories compense en partie le carbone combiné dans la fonte ; mais quand l'essai a été fait avec un fondant convenable, la quantité d'oxide est fort petite, et ne s'élève guère qu'au centième du poids de la scorie. Quand le fer n'est pas à un degré connu d'oxidation, la perte O produite dans l'essai fait connaître ce degré, si d'ailleurs l'essai a été fait sans accident; mais s'il y avait quelque doute, ou si l'on attachait une grande importance au résultat, il faudrait recommencer l'essai, pour vérification.

Influence du manganèse.

Quand la matière ferrugineuse renferme du manganèse, si ce métal y est à l'état de protoxide, comme dans la plupart des produits d'art, les vérifications que nous venons d'indiquer peuvent encore se faire sans modification, parce que le manganèse dissous dans les scories s'y trouve aussi au *minimum* d'oxidation, et qu'en employant une proportion de flux suffisante il ne se réduit qu'une quantité insignifiante de ce métal. Mais quand le manganèse est à l'état d'oxide rouge il abandonne une certaine quantité d'oxigène en revenant au *minimum* d'oxidation, et cette quantité se trouve comprise dans la perte O ; alors on ne peut pas faire de vérification rigoureuse. Néanmoins la différence entre la perte O et la quantité d'oxigène calculée d'après le poids de la fonte ne peut jamais être très grande, parce que l'oxide rouge de manganèse ne perd que 0,068 d'oxigène pour se changer en protoxide.

Influence du titane.

L'acide titanique se comporte dans les essais de fer absolument comme les oxides de manganèse, il ne s'en dégage que 0,06 tout au plus d'oxigène lorsqu'il se dissout au contact du charbon dans les verres terreux.

Essai non fondu.

Il peut arriver qu'un essai ne fonde pas ou ne fonde

Digitized by Google

qu'imparfaitement par deux causes : 1°. parce que la chaleur n'a pas été assez forte ou assez long-temps prolongée ; 2°. parce que les flux n'avaient pas été employés en proportion convenable, ou n'étaient pas de nature à former un composé fusible avec les substances mêlées à l'oxide de fer. Dans l'un et l'autre cas l'oxide de fer est complètement réduit, et si l'essai a été fait avec soin, la perte d'oxigène fait connaître la proportion du fer d'une manière très approximative, et presque toujours même avec une exactitude qui surprend ceux qui ne sont pas habitués à ces sortes de manipulations.

Les culots d'essais qui ne sont pas du tout fondus sont gris et d'apparence homogène ; ils s'aplatissent sous le marteau, et prennent l'éclat métallique par le frottement de la lime ; ils laissent dégager du gaz hydrogène quand on verse dessus de l'acide muriatique : le fer y est disséminé en particules indiscernables. Dans les culots qui sont imparfaitement fondus la fonte se trouve disséminée en grenailles dans toute la masse de la scorie, ou bien elle forme un culot scoriforme pénétré de scories, sans qu'il soit possible de séparer l'une de l'autre exactement. Quelquefois il n'y a pas même agglomération, et le mélange soumis à l'essai, ne forme qu'une poudre grise métallique : dans ce cas l'essai n'est d'aucune utilité, parce qu'il est impossible de recueillir la matière sans perte, même en lavant la brasque avec le plus grand soin.

Nous ne saurions trop recommander aux maîtres de forge l'usage du dernier mode d'essai que nous venons de décrire ; il leur procurera d'une manière très simple et expéditive toutes les notions qu'il leur est utile d'acquérir sur la nature de leurs minerais ; et en variant les expériences, en employant pour flux celles des matières dont ils peuvent disposer, qui peuvent servir à cet usage, ils parviendront promptement, sans courir aucune chance de perte, et presque sans frais, à connaître les mélanges qui seront propres à fournir les meilleurs résultats dans les hauts-fourneaux. Avantages du mode décrit.

Les essais se font ordinairement sur 10$^{g}$ à 20$^{g}$ de ma- Prise d'essai.

Digitized by Google

tière ferrugineuse ; mais on peut avoir encore un résultat exact en opérant sur 5$^{g}$, et il est possible aussi d'obtenir une bonne fusion, dans les fourneaux qui sont d'un usage habituel, en employant jusqu'à 50$^{g}$ de matière. Il peut être utile d'opérer sur une aussi grande quantité lorsque l'on veut soumettre la fonte à quelques épreuves pour connaître sa qualité, ou quand on a l'intention de la transformer en fer par l'affinage. Si l'on voulait fondre des quantités plus considérables encore de minerai, il conviendrait d'en faire d'abord un essai sur 10$^{g}$ pour déterminer sa richesse, et après d'y ajouter la quantité de charbon rigoureusement nécessaire pour réduire l'oxide de fer ; sans cela la réduction par cémentation pourrait n'être pas complète, ou exiger un trop long temps. Il faudrait aussi tenir un pareil essai au feu plus de temps que les essais ordinaires : ils réussirait très bien dans des fours à porcelaine.

Influence de la silice.

En général dans quelque état de combinaison que se trouve l'oxide de fer il est complètement réduit par cémentation ; seulement la réduction exige un temps d'autant plus long et une température d'autant plus élevée que l'oxide est retenu par une combinaison plus forte. Dans deux morceaux de même volume, l'un d'oxide de fer pur ou mêlé d'argile, et l'autre de silicate de fer (scories d'affinage), chauffés à la même température au contact du charbon, la réduction ne pénètre pas à la même profondeur au bout d'un même temps ; elle marche plus rapidement dans l'oxide que dans le silicate, quoiqu'elle puisse être complète dans celui-ci, au bout d'un temps suffisant, à la simple chaleur blanche. Ces remarques expliquent ce qui a lieu dans les hauts-fourneaux dans lesquels on traite des mélanges de minerais divers et de scories de forges : on sait que la fonte que l'on obtient est toujours très blanche, et qu'il ne faut même qu'une assez petite quantité de scories pour produire ce résultat. Cela tient, 1°. à ce qu'une partie des scories arrive dans le creuset avant d'avoir été complètement réduite, et exerce sur la fonte un action décarburante ; 2°. à ce que la partie qui est complètement réduite est peu carburée, parce que la réduction est lente, et que la carbu-

Conséquences métallurgiques.

Digitized by Google

ration ne commence à avoir lieu que quand il ne reste plus d'oxide au centre des morceaux. On atténuerait ces inconvéniens en laissant séjourner long-temps les scories dans les fourneaux; mais il est vraisemblable qu'on y obvierait complètement si, au lieu d'employer les scories simplement concassées, on leur faisait subir une préparation qui consisterait à les pulvériser, à les mouler ensuite en briques après les avoir mêlées avec la quantité de charbon suffisante pour réduire l'oxide et la quantité de chaux nécessaires pour fondre la silice et les terres, et à briser ces briques en morceaux de la grosseur d'une noix. On emploierait pour mêler dans les briques la poussière de charbon qui s'accumule au fond des halles et qui n'a aucune valeur, et il en résulterait probablement une économie notable dans la consommation du combustible.

Lorsque l'on soumet trop rapidement à une haute température, au milieu du charbon, des morceaux de minerais de fer les plus communs, qui sont des mélanges de peroxide et d'argile, le peroxide passe promptement à l'état de protoxide, et forme avec les élémens de l'argile un composé fusible, analogue aux scories de forge, et qui se comporte exactement comme celles-ci : la réduction subséquente devient donc plus difficile et plus lente, et il en résulte qu'il ne se produit plus que de la fonte blanche. D'après cela on voit qu'il est très essentiel de ne chauffer que graduellement les minerais, et avec une lenteur convenable. Borax.

*Flux généraux.* — Quelle que soit la nature d'une matière ferrugineuse, on peut toujours en déterminer la fusion à l'aide du borax : les plus pauvres fondent avec addition de 0,20 à 0,30 de ce flux, et pour les matières riches 0,5 à 0,10 suffisent. Lors donc que l'on n'a pour but que de déterminer promptement la richesse d'un minerai, c'est ce fondant qu'il faut employer; mais comme il est volatil, on est privé de moyen de vérification. Le borax a d'ailleurs un inconvénient, c'est de communiquer à la fonte des caractères différens de ceux qu'elle aurait eus si l'on eût fait l'essai avec des flux semblables à ceux dont on se sert en grand dans les hauts-fourneaux; en sorte qu'on ne peut rien



Digitized by Google

induire des résultats de l'essai sur les qualités qu'aurait la fonte produite en grand. Cet effet paraît provenir de ce que la fonte abtenue en présence du borax contient toujours une petite quantité de bore.

Acide borique. L'*acide borique* est un flux général pour les matières ferrugineuses comme le borax; mais il est moins commode parce qu'il est trop volatil : aussi ne s'en sert-on presque jamais.

Verres. On peut encore essayer un minerai de fer, et être à peu près certain qu'il fondra en y ajoutant soit du *verre blanc* ordinaire, soit un *verre terreux* (silicate de chaux et d'alumine); mais ces flux doivent être employés en proportion considérable, environ une partie pour les matières riches, et le double pour les matières pauvres : on conçoit qu'en introduisant dans des silicates bien fusibles une quantité qui ne soit pas très grande soit de silice, soit de bases quelconques, on devra obtenir de nouveaux silicates fusibles aussi quoique peut-être moins que les premiers. Quand on se sert de verre blanc il se volatilise toujours une certaine portion de l'alcali qu'il contient, surtout si la matière ferrugineuse contient peu de silice, et renferme au contraire des bases fixes; on ne peut donc pas alors vérifier d'une manière rigoureuse l'exactitude de l'essai d'après la perte de poids. Mais on jouit de l'avantage de pouvoir faire cette vérification quand on fait usage des verres terreux pour fondans. Ces verres étant moins fusibles que le verre blanc, il faut pour la même matière ferrugineuse en employer une proportion plus considérable; et comme l'emploi d'une grande quantité de flux est toujours gênant, en ce qu'il oblige de se servir de grands creusets ou de ne faire l'essai que sur une petite quantité de matière, il faut examiner attentivement la substance à essayer pour reconnaître, autant que cela se peut, sa richesse et sa nature, par ses caractères physiques; faire choix, d'après ces connaissances acquises, du verre terreux que l'on jugera le plus propre à en déterminer la fusion, et éviter d'employer une quantité superflue de ce verre. Pour les matières très siliceuses on prendra le verre basique $C^2AS^3$ (*voy.* T. I^er^, p. 460);

Digitized by Google

pour les matières terreuses non calcaires on prendra le même verre qui est surchargé de chaux ; et enfin pour les matières peu siliceuses et calcaires on se servira d'un verre saturé de silice et contenant le moins de chaux possible $CAS^6$. (*Voy.* T. Ier, p. 460.)

*Flux spéciaux.* — Outre les flux dont il vient d'être question, on emploie encore dans les essais de fer les flux suivans, et même quelques-uns de ceux-ci sont ceux dont on fait le plus fréquent usage ; mais ils ne sont pas généraux, et chacun d'eux ne peut être employé que dans un certain nombre de cas particuliers. Ces flux sont :

1°. Le *carbonate de soude*,
2°. Le *carbonate de chaux*,
3°. La *dolomie*,
4°. L'*alumine*,
5°. L'*argile blanche*,
6°. Le *quarz*,
7°. Et quelquefois le *spath fluor*.

Nous allons faire connaître l'emploi de chacun de ces flux, en examinant successivement quels sont ceux qui conviennent aux matières ferrugineuses des cinq classes que nous avons caractérisées ; mais auparavant nous devons rapporter quelques exemples d'essais faits avec les flux généraux.

### ARTICLE II. — *Applications* et *emploi des flux.*

#### § 1er. — Emploi des flux généraux.

1°. *Fer oligiste de la Roche-Bernard* (Loire-Inférieure) (n° 1, p. 223) ; ce minerai est schisteux et d'un rouge métalloïde. On le trouve en couches dans un terrain primitif. Il contient 0,24 de matières pierreuses.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | | 10g,00 |
| 3 borax..... | | | | 3 |
| | | | | 13,00 |
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,40 | Total.. | 9,30 |
| | Scorie ..... | 3,90 | | |
| | | | Perte.. | 3,70 |



Digitized by Google

On voit qu'il a dû se volatiliser beaucoup de borax. La fonte était d'un gris clair. La scorie était vitreuse, gris de silex.

2°. *Minerai* dit *d'alluvion, du Champ des Petits-Bois*, près de Sauvages (département de la Nièvre); en morceaux amorphes, compactes, rougeâtres. Il perd 0,08 d'eau par calcination.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 9g,20 |
| 3 | borax..... | 3,00 |
| | | 12,20 |

chauffés dans le four à porcelaine de Sèvres, ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fonte..... | 2g,30 | Total.. | 10,70 |
| Scorie ..... | 8,40 | | |
| | | Perte.. | 1,50 |

La fonte était blanche. La scorie était compacte, demi-vitreuse, compacte et grise verdâtre. Comme 2g,30 de fonte exigent environ 0,90 d'oxigène pour former du peroxide, il s'ensuit que dans l'opération il s'est volatilisé environ le cinquième du borax employé.

3°. *Minerai* dit *d'alluvion, de la Chaumière de Bourg-neuf*, près de Sauvages (département de la Nièvre); morceaux amorphes, compactes, d'un rouge peu foncé. Il perd par la calcination 0,09 d'eau.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 9,30 |
| 10 | borax.. ..... | 10,00 |
| | | 19,30 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 1,20 | Total.. 14,40 |
| | Scorie..... | 13,20 | |
| | | | Perte.. 4,90 |

La fonte était en grosses grenailles. La scrorie était compacte, vitreuse, transparente et d'un gris foncé.

Comme 1g,20 de fonte ne prennent que 0,50 d'oxigène pour former de l'oxide rouge, il s'est volatilisé 4g,40 de borax, et la scorie n'en a retenu qu'environ la moitié de son poids.

4°. *Minerais en grains magnétiques de Narcy*, près de Saint-Dizier (Haute-Marne) (n° 2, p. 230); grains

Digitized by Google

très petits, un peu aplatis, d'un jaune-brun, et luisans, s'attachant au barreau aimanté.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 9g,84 |
| 2,5 borax..... | | | 2,50 |
| | | | 12,34 |
| ont donné..... | Fonte..... | 5,90 | Total.. 8,40 |
| | Scorie..... | 2,50 | |
| | | | Perte.. 3,94 |

La fonte était blanche, assez tenace. La scorie était vitreuse, opaque, couleur de purée de pois.

10g grammes du même minerai chauffé sans addition n'ont pas fondu, mais ont donné une masse agglomérée réduite pesant 7g,84.

5°. *Fer carbonaté argileux des mines de houille d'Aniche* (département du Nord); en rognons compactes, d'un gris jaunâtre. Il perd par calcination et grillage 0,22 de son poids.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai grillé..... | | | 7g,80 |
| 2,5 borax..... | | | 2,50 |
| | | | 10,30 |
| ont donné..... | Fonte..... | 2g,10 | Total.. 7,60 |
| | Scorie..... | 5,50 | |
| | | | Perte.. 2,70 |

La fonte était blanche et dure. La scorie était vitreuse, gris de silex.

6°. *Minerai de fer calcaire et très pauvre de Montbazens* (département de l'Aveyron); calcaire blanchâtre qui empâte de petits grains ronds d'oxide de fer rouge. Il perd par la calcination 0,380 d'acide carbonique. — Essayé avec 0,25 de borax, il donne une scorie bien fondue et vitreuse, recouverte de grenailles dont le poids s'élève à 0,075.

7°. *Fer spathique de la Grande-Fosse*, près de Vizille (Isère) (n° 14, p. 254); divisible en grands rhomboïdes de couleur blonde. Il est très magnésien, et c'est la variété qui se trouve le plus abondamment aux environs de Vizille.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru..... | 10,00 |
| 2 acide borique cristallisé..... | 2,00 |
| | 12,00 |

Chauffés au four à porcelaine de Sèvres, ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fonte..... | 3,44 | Total.. | 5,99 |
| Scorie..... | 2,55 | | |
| | | Perte.. | 6,01 |

La fonte formait un seul culot sans grenailles. Elle était très caverneuse, blanche, grenue à gros grains et cassante. La scorie était parfaitement fondue, incolore, à peine translucide sur les bords, pierreuse, à cassure cristalline, et présentait dans ses cavités des aiguilles transparentes. Elle devait contenir 1g,15 d'acide borique, environ 0,45.

8°. *Fer spathique de Pierre-Rousse*, près de Vizille (Isère) (n°. 5, p. 254).

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru..... | 10g,00 |
| 1,5 acide borique cristallisé..... | 1,50 |
| | 11,50 |

chauffés au four à porcelaine de Sèvres, ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fonte..... | 4g,00 | Total.. | 5g,80 |
| Scorie..... | 1,80 | | |
| | | Perte.. | 5,70 |

La fonte et la scorie étaient comme dans l'essai précédent. La scorie devait contenir environ la moitié de son poids d'acide borique.

9°. *Fer oxidé magnétique de Bohème ;* en masses granulaires éclatantes.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 10,00 |
| 5 verre terreux..... | | | 5,00 |
| | | | 15,00 |
| ont donné..... Fonte..... | 6g,20 | Total.. | 12,80 |
| Scorie..... | 6,60 | | |
| | | Oxigène. | 2,20 |
| Fondant ajouté..... | 5,00 | | |
| Matières étrangères..... | 1,60 | | |

Digitized by Google

La fonte était grise et malléable. La scorie était vitreuse, transparente, d'un gris clair, et ne présentait aucun indice de titane. — Si la fonte n'eût pas absorbé de charbon, la perte en oxigène aurait été de 2,35.

10°. *Fer oligiste pseudomorphique de Framont* (département des Vosges). Il existe à Framont un minerai auquel on donne le nom de *mine noire*, qui se compose d'une argile brune ferrugineuse et très manganésienne, dans laquelle on voit une multitude de petits grains d'oxide de fer très éclatans, cristallisés en octaèdres réguliers, mais qui ne sont pas magnétiques, et dont la poussière est rouge. En lavant l'argile à l'augette on peut séparer ces grains de leur gangue; mais ils restent mélangés d'une certaine quantité de paillettes de fer oligiste. C'est de ce produit du lavage que nous allons rapporter l'essai. (*Voy.* p. 222.)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | | 10g,00 |
| 1 verre terreux..... | | | | 1,00 |
| | | | | 11,00 |
| ont donné..... | Fonte..... | 6g,87 | Total.. | 8,37 |
| | Scorie..... | 1,50 | | |
| | | | Oxigène. | 2,63 |
| Fondant ajouté..... | | 1,00 | | |
| Matières étrangères.... | | 0,50 | | |

La fonte était grise et malléable. La scorie était vitreuse, transparente, d'un gris de silex foncé, et nuancée d'une légère teinte de titane métallique à sa surface. — La quantité d'oxigène est exactement celle que produit l'oxide magnétique; mais comme le fer a dû prendre du carbone dans l'essai, et qu'en admettant que la fonte obtenue en contenait 0,04, la perte d'oxigène correspondrait au peroxide, on doit en conclure qu'effectivement les grains octaédriques ne sont que du peroxide speudomorphique.

11°. *Fer chrômé de Baltimore* (n° 2, p. 262).

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g fer chrômé | | | | 10g,00 |
| 5 battitures de fer | | | | 5,00 |
| 2 borax | | | | 2,00 |
| | | | | 17,00 |
| ont donné | Fonte | 6g,50 | Total | 13,75 |
| | Scorie | 7,25 | | |
| | | | Perte | 3,25 |
| Fondant ajouté | | 2,00 | | |
| Matières vitrifiables | | 5,25 | | |

Il n'a pas dû se volatiliser une quantité notable de borax. La fonte était blanche, cassante et très cristalline. La scorie était boursouflée, imparfaitement fondue, noire, et renfermait quelques grenailles. Le minerai contenant 0,606 de fer et de chrôme, on voit qu'il est resté une proportion considérable de ces métaux dans la scorie; mais en employant une plus grande quantité de borax, l'essai peut être fait avec exactitude.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g fer chrômé | | | | 10g,00 |
| 6 battitures | | | | 6,00 |
| 5 borax | | | | 5,00 |
| | | | | 21,00 |
| ont donné | Fonte | 10g,70 | Total | 14,43 |
| | Scorie | 3,73 | | |
| | | | Perte | 6,57 |

L'alliage formait un seul culot très cristallin. La scorie était compacte, vitreuse, d'un gris de silex foncé, transparente dans les éclats minces. Comme elle devait contenir 1g,30 de silice et d'alumine, il reste seulement 2g,43 pour le borax, etc. Les 6 grammes de battitures ayant dû produire 4g,7 de fonte, les 10 grammes de minerai ont donné 6g,00 d'alliage, c'est-à-dire exactement tout ce qu'on pouvait en obtenir.

12°. *Sable ferrugineux titané d'Angers* (département de Maine-et-Loire). On recueille ce sable sur le bord de la Loire, et on le trie à l'aide du barreau aimanté. Il contient 0,778 d'oxide de fer magnétique, 0,058 de protoxide de manganèse, 0,144 d'acide titanique, et 0,023 de carbonate de chaux.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 9g,90 |
| 5 verre terreux..... | | | 15,00 |
| | | | 24,90 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,55 | Total.. | 22,67 |
| Scorie..... | 17,12 | | |
| | | Oxigène. | 2,23 |
| Flux ajouté..... | 15,00 | | |
| Matières étrangères.... | 2,12 | | |

La fonte était blanche et dure. La scorie était bien fondue, vitreuse, noire, et recouverte d'une pellicule rouge de cuivre. L'acide titanique ne se dissolvant point dans les scories, a dû perdre 0g,10 d'oxigène : il reste donc 2,13 qui proviennent de l'oxide de fer. Cela suppose que cet oxide n'en renferme que 0,275, au lieu de 0,282 qu'en contient l'oxide magnétique : la différence est compensée par le carbone contenu dans la fonte.

13°. La *chaux phosphatée ferrugineuse* qui accompagne le fer carbonaté argileux des houillères de Fins (Allier) (n° 10, p. 258), fond très bien avec le tiers de son poids de borax, et produit une scorie blanche, opaque, semblable à un émail, et des grenailles de fonte phosphorée très fragiles et qui sont presque sans action sur le barreau aimanté.

### § 2. — Matières ferrugineuses de la première classe.

A la rigueur on peut essayer les matières ferrugineuses qui sont à peu près pures, sans addition, parce que le plus souvent les matières étrangères qui s'y trouvent en petites quantités forment entre elles des composés fusibles; néanmoins il vaut toujours mieux ajouter un flux; d'abord parce que de cette manière on ne court pas le risque d'être obligé de recommencer l'essai, et en second lieu, parce que la présence d'une scorie est toujours très utile pour rassembler en un seul culot toutes les grenailles de fonte, dont quelques-unes sans cela peuvent rester disséminées dans la brasque. On peut employer le borax;

Digitized by Google

mais le meilleur flux dont on puisse se servir est un silicate terreux bien fusible par lui-même.

*Exemple.* — 1°. *Oxide compacte du département de la Moselle* (n° 2, p. 223).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 10g,00 |
| ont donné..... Fonte..... | 7g,18. | ..... | 7,18 |
| | | Oxigène. | 2,82 |

La fonte était grise et malléable : il y avait sur le culot un petit grain vitreux impondérable.

2°. *Stilphosidérite du pays de Siegen.* On désigne sous ce nom un hydrate de peroxide compacte d'un brun foncé, à cassure résineuse et très éclatante.

Ce minerai perd par calcination 0,144 d'eau.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 8g,56 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,62 | Total.. | 5,93 |
| Scorie..... | 0,31 | | |
| | | Oxigène. | 2,63 |

La fonte était blanche, cristalline, lamellaire et cassante. La scorie était vitreuse et d'un vert foncé. — La mauvaise qualité de la fonte et la perte d'oxigène, qui est de 32 pour 100 de l'oxide, porte à croire que ce minerai renferme une certaine quantité d'acide phosphorique ou d'acide arsénique.

3°. *Hématite jaune de Longwy* (n° 1, p. 226).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 8g,78 |
| 1 borax..... | | | 1,00 |
| | | | 9,78 |
| ont donné..... Fonte..... | 6g,15 | Total.. | 6,95 |
| Scorie..... | 0,80 | | |

d'où l'on voit qu'il y a eu volatilisation de borax.

4°. *Minerai magnétique de la Plata* (n° 3, p. 234).

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | 10g,00 |
| 2 verre terreux..... | 2,00 |
| | 12,00 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 7g,20 | Total.. | 9,30 |
| | Scorie..... | 2,10 | | |
| | | | Oxigène. | 2,70 |
| Flux ajouté..... | | 2,10 | | |
| Matières étrangères.... | | 0,10 | | |

La fonte était grise et demi ductile. La scorie était vitreuse, incolore, transparente, et ne présentait aucun indice de titane.

5°. *Battitures de fer.* —Des *battitures* essayées avec 0,20 de verre terreux fondent très bien et donnent 0,75 à 0,78 de fonte. Les plus riches sont mélangées d'une petite quantité de grains de fer métallique à peine visibles.

§ 3. — Matières ferrugineuses de la deuxième classe.

Pour faire fondre les matières siliceuses qui constituent cette classe, on peut employer le carbonate de soude, un mélange de carbonate de chaux et d'alumine ou d'argile, ou un mélange de carbonate de chaux et de dolomite. Flux.

*Exemples.* — 1°. *Minerai magnétique de Villefranche,* (Aveyron) (n° 5, p. 234).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de soude fondu..... | | | | 1,50 |
| | | | | 11,50 |
| ont donné..... | Fonte..... | 6g,10 | Total.. | 8,10 |
| | Scorie..... | 2,00 | | |
| | | | Perte.. | 3,40 |

La fonte était grise et malléable. La scorie était vitreuse, translucide, d'un gris-noir, et recouverte d'un enduit rouge métallique; ce qui indique la présence d'une petite quantité de titane. On voit que les deux tiers du carbonate de soude employé dans l'essai se sont volatilisés ou infiltrés dans la brasque. Remarque.

2°. *Hydrate quarzeux des Arques* (Lot) (n° 5, p. 226).

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 8g,82 |
| 1,4 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,78 |
| | | 9,60 |
| ont donné.. .. Culot..... | 7g,385..... | 7,38 |
| | Oxigène. | 2,22 |

Mais ce culot n'était pas fondu et se composait de grenailles très petites disséminées dans une matière pierreuse blanche.

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 8g,82 |
| 1,4 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,78 |
| 0,2 alumine..... | | 0,20 |
| | | 9,80 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,30 } Total.. | 7,53 |
| Scorie..... | 2,23 } | |
| | Oxigène. | 2,27 |
| Fondans ajoutés..... | 0,98 | |
| Matières vitrifiables.... | 1,25 | |

La fonte était grise et demi ductile. La scorie était vitreuse, incolore et transparente. Elle devait être composée de :

| | | |
|---|---|---|
| Silice..... | 0,58 | 1,00 |
| Chaux..... | 0,33 | |
| Alumine..... | 0,08 | |
| Oxide de fer, etc... .. | 0,01 | |

Remarque. On voit par là combien peu il faut d'alumine pour faire un verre parfait avec la silice et la chaux. La perte au feu est à peu près la même dans les deux essais, et correspond presque exactement à la quantité de peroxide de fer contenue dans le minerai.

3°. *Hydrate quarzeux de la Motte-Saint-Jean*, près de Digoin (Saône-et-Loire).

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | 9g,67 |
| 1 alumine ..... | 1,00 |
| 5 carbonate de chaux = chaux..... | 2,80 |
| | 13,47 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 1g,85 | Total.. | 12,60 |
| | Scorie..... | 10,75 | | |
| | | | Oxigène. | 0,87 |
| Fondans ajoutés ..... | | 3,80 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 6,95 | | |

La fonte était grise, à grains fins. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris verdâtre.

4°. *Fer oxidé rouge compacte de la plaine de Lusul* (canton de Marsillac); d'un rouge vif, et mélangé d'une multitude de petits grains de quarz.

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de soude..... | | 1,50 |
| | | 11,50 |
| ont donné..... | Fonte..... 5g,00 | Total.. 8,40 |
| | Scorie..... 3,40 | |
| | | Perte.. 3,10 |

La fonte était d'un gris clair et tenace. La scorie était vitreuse, transparente, un peu bulleuse et d'un beau vert-émeraude. Elle devait contenir 0g,40 de soude, ou environ 12 pour 100.

5°. *Minerai oligiste de la Roche-Bernard* (Ille-et-Vilaine) (n° 1, p. 223).

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,85 |
| 6g dolomie = ..... | chaux..... | 1,84 |
| | magnésie... | 1,29 |
| | | 13,98 |
| ont donné..... | Fonte..... 4g,10 | Total.. 12,03 |
| | Scorie..... 7,93 | |
| | | Oxigène. 1,95 |
| Fondans ajoutés..... | 3,98 | |
| Matières vitrifiables.... | 3,95 | |

La fonte était blanche, lamellaire. La scorie était bien fondue, pierreuse, incolore, opaque, cristalline, et présentant dans les cavités des aiguilles prismatiques. Dans

Digitized by Google

un autre essai cette scorie était vitreuse, transparente, d'un jaune de miel.

6°. *Minerai hydraté zincifère d'Angleur*, près de Liége (n° 10, p. 227).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné.... | | 8g,30 |
| 1 | argile..... | | 1,00 |
| 0,8 | carbonate de chaux = chaux..... | | 0,45 |
| | | | 9,75 |
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,52 | Total.. 6,15 |
| | Scorie..... | 1,63 | |
| | | | Perte.. 3,60 |
| | Fondans ajoutés..... | 1,45 | |
| | Matières vitrifiables.... | 0,18 | |

La fonte était d'un gris clair. La scorie était vitreuse, transparente, d'un vert-olive pâle. Tout le zinc s'est volatilisé.

§ 4. Matières ferrugineuses de la troisième classe.

Flux. Les matières ferrugineuses qui appartiennent à cette classe sont les plus communes. Elles fondent toutes très bien en y ajoutant du carbonate de chaux en proportions comprises entre la moitié et les trois quarts du poids des matières mêlées à l'oxide de fer. On peut aussi les essayer avec le carbonate de soude; mais alors on est privé de la possibilité de vérifier l'exactitude de l'opération. Nous allons rapporter un grand nombre d'exemples présentant des cas variés.

1°. *Minerai hydraté compacte d'Ernée* (Mayenne). On se plaint qu'il engorge le fourneau lorqu'on l'emploie en trop forte proportion.

Il perd par calcination 0,106 d'eau. Il laisse dans l'acide muriatique 0,066 de quarz et d'argile.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné... | 8g,94 |
| 0,44 | carbonate de chaux = chaux.... | 0,24 |
| | | 9,18 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,81 | Total.. | 6,76 |
| | Scorie..... | 0,95 | | |
| | | | Oxigène. | 2,42 |

| | |
|---|---|
| Fondant ajouté..... | 0,24 |
| Matières vitrifiables.... | 0,71 |
| Matières insolubles.... | 0,66 |
| Matières solubles..... | 0,05 (c'était de l'alumine). |

La fonte était gris clair, et assez tenace. La scorie était vitreuse, transparente et couleur de quarz enfumé.

Ce minerai engorge le fourneau, parce qu'étant fort riche, lorsqu'on ne diminue pas la proportion de castine qui convient aux minerais ordinaires il se forme des laitiers trop calcaires pour être bien fusibles.

2°. *Minerai dit d'*alluvion *des Bruères*, près de Nevers (n° 11, p. 227). Il est qualifié de *mine chaude*.

| | |
|---|---|
| Il perd par calcination..... | 0,092 d'eau; |
| il laisse dans l'acide muriatique.. | 0,400 d'argile. |

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 9g,08 |
| 4 | carbonate de chaux = chaux..... | 2,24 |
| | | 11,32 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 3g,10 | Total.. | 9,88 |
| | Scorie..... | 6,78 | | |
| | | | Oxigène. | 1,44 |

| | |
|---|---|
| Chaux ajoutée..... | 3,24 |
| Matières vitrifiables.... | 4,54 |
| Matières insolubles.... | 4,00 |
| Matières solubles..... | 0,54 |

La fonte était d'un gris clair et tenace, la scorie était vitreuse et d'un gris très foncé.

3°. *Minerai en grains d'un brun jaunâtre de Dampierre-sur-Vingeanne* (Côte-d'Or).

| | |
|---|---|
| Il perd par calcination..... | 0,080 d'eau; |
| il laisse dans l'acide muriatique.. | 0,516 d'argile. |

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 9g,20 |
| 3 | carbonate de chaux = chaux ..... | 1,68 |
| | | 10,88 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 2g,01 | Total.. | 9,96 |
| | Scorie..... | 7,95 | | |
| | | | Oxigène. | 0,92 |
| Chaux ajoutée..... | | 1,68 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 6,27 | | |
| Matières insolubles.... | | 5,16 | | |
| Matières solubles..... | | 1,11 | | |

La fonte était blanche. La scorie était bien fondue, mais opaque et d'un noir verdâtre.

4°. *Minerai des environs de Dôle* (Jura) (n° 10, p. 223); rouge, en grains arrondis, très petits, disséminés dans une argile de même couleur. On dit que les maîtres de forge emploient souvent ce minerai comme fondant.

Il perd par calcination..... 0,130 d'eau;
il laisse dans l'acide muriatique.. 0,166 d'argile.

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 8g,70 |
| 2,5 carbonate de chaux = chaux..... | | 1,40 |
| | | 10,10 |
| ont donné..... Fonte..... | 4g,00 | Total.. 8,31 |
| Scorie..... | 4,31 | |
| | | Oxigène. 1,79 |
| Chaux ajoutée..... | 1,40 | |
| Matières vitrifiables.... | 2,91 | |
| Matières insolubles..... | 1,66 | |
| Matières solubles..... | 1,25 | (alumine). |

La fonte était grise et un peu malléable. La scorie était bulleuse, d'un gris clair, translucide, à cassure inégale, et elle contenait beaucoup de grenailles à la surface.

Remarque. Comme le fer est dans ce minerai à l'état de peroxide anhydre, l'eau doit être combinée avec l'alumine, qui s'y trouve ainsi pour la plus grande partie à l'état d'hydrate, et à cause de cela soluble dans les acides. C'est la grande proportion d'alumine que contient le minerai de Dôle qui lui donne la propriété de servir de fondant, sans doute parce que les minerais que l'on traite habituellement sont très siliceux.

Digitized by Google

5°. *Minerai en grains de Bohème* (n° 4, p. 223).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | 9g,63 |
| 1,8 carbonate de chaux = chaux..... | | | 1,01 |
| | | | 10,64 |
| ont donné..... Fonte..... | 4g,41 | Total.. | 8,86 |
| Scorie..... | 4,45 | | |
| | | Oxigène. | 1,78 |
| Fondant ajouté..... | 1,01 | | |
| Matières vitrifiables.... | 3,44 | | |

La fonte était d'un gris clair, et tenace. La scorie était vitreuse, translucide et d'un gris de silex. Le résultat de l'essai fait voir que tout le manganèse est resté dans la scorie.

6°. *Minerai d'Euchy,* près d'Épinac (Saône-et-Loire); grains ronds de diverses grosseurs, d'un brun-jaune, contenant beaucoup d'oxide de manganèse.

Il perd par calcination..... 0g,166 d'eau et d'oxigène.
Il laisse dans l'acide muriatique. 0,435 d'argile.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 8g,34 |
| 3 carbonate de chaux = chaux..... | | | 1,68 |
| | | | 10,02 |
| ont donné..... Fonte..... | 1g,55 | Total.. | 9,39 |
| Scorie..... | 7,84 | | |
| | | Oxigène. | 0,63 |
| Chaux ajoutée..... | 1,68 | | |
| Matières vitrifiables.... | 6,16 | | |
| Matières insolubles.... | 4,35 | | |
| Matières solubles..... | 1,81 | | |

La fonte était blanche, et assez tenace. La scorie était vitreuse, transparente et brune.

7°. *Minerai en grains magnétiques de Châtillon* (Côte-d'Or) (n° 1, p. 230).

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | 9g,36 |
| 0,3 carbonate de chaux = chaux.. .. | 0,17 |
| | 9,53 |



Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 6g,04 | Total.. | 7,36 |
| | Scorie..... | 1,32 | | |
| | | | Oxigène. | 2,17 |
| Chaux ajoutée..... | | 0,17 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 1,15 | | |

La fonte était cristalline; mais elle s'aplatissait un peu sous le marteau. La scorie était bien fondue, mais boursouflée, opaque, d'un vert presque noir. Sa surface était plissée et d'un rouge de cuivre, indice de la présence du titane. La quantité d'oxigène indique que les minerais renferment beaucoup de protoxide de fer, ce qui est confirmé par l'analyse.

8°. *Minerai de Faverolles* (Corrèze) (n° 7, p. 227).

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 8g,66 |
| 0,3 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,17 |
| | | 8,83 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,36 | Total.. 6,49 |
| Scorie..... | 1,13 | |
| | | Oxigène. 2,34 |
| Fondant ajouté..... | 0,17 | |
| Matières vitrifiables.... | 0,96 | |

La fonte était blanche, à cassure unie ou à grains très fins. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris clair.

9°. *Minerai phosphoreux et arsenical du Gros-Boinats* près de la Lizolle (Puy-de-Dôme) (n° 9, p. 227).

| | | |
|---|---|---|
| Il perd par calcination..... | | 0,046 d'eau. |
| Il laisse dans l'acide muriatique. | | 0,030 d'argile. |
| 10g minerai cru = minerai calciné... | | 8g,54 |
| 0,24 carbonate de chaux = chaux.... | | 0,13 |
| | | 8,67 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,43 | Total.. 6,02 |
| Scorie..... | 0,59 | |
| | | Oxigène.. 2,65 |
| Fondant ajouté..... | 0,13 | |
| Matières vitrifiables.... | 0,46 | |

Digitized by Google

La fonte était blanche, cristalline et très fragile. La scorie était bien fondue, opaque et de couleur blonde.

10°. *Fer carbonaté argileux qui se trouve dans les mines de houille* du département de la Vendée (n° 5, p. 258); gros rognons, compactes, d'un gris foncé, parsemés de petits grains pyriteux.

Il perd par calcination et grillage... 0,330 de son poids.
Il laisse dans l'acide muriatique.... 0,142 d'argile.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | 6g,70 |
| 1 carbonate de chaux = chaux..... | | | 0,56 |
| | | | 7,26 |
| ont donné..... Fonte..... | 3g,63 | Total.. | 5,70 |
| Scorie..... | 2,07 | | |
| | | Oxigène. | 1,56 |
| Fondant ajouté..... | 0,56 | | |
| Matières vitrifiables.... | 1,51 | | |
| Matières insolubles... | 1,42 | | |
| Matières solubles..... | 0,09 | | |

La fonte était bulleuse, grise, lamelleuse et très fragile; elle devait contenir du soufre. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris foncé.

11°. *Fer carbonaté argileux de la mine de houille du Galtier-Cransac*, près d'Aubin (Aveyron); schisteux, gris nuancé de brun, rempli de paillettes de mica.

Il perd par calcination et grillage. 0,310 de son poids
Il laisse dans l'acide muriatique.. 0,250 d'argile, etc.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 6g,90 |
| 2 carbonate de chaux = chaux.... . | | | 1,1 |
| | | | 8,02 |
| ont donné..... Fonte..... | 3g,15 | Total.. | 7,15 |
| Scorie..... | 4,00 | | |
| | | Oxigène. | 0,87 |
| Fondans ajoutés..... | 1,12 | | |
| Matières vitrifiables... | 2,88 | | |
| Matières insolubles.... | 2,50 | | |
| Matières solubles. .... | 0,38 | | |



Digitized by Google

La fonte était grise, à grains fins cristallins, dure et assez facile à casser. La scorie était vitreuse, transparente et d'un brun clair.

12°. *Fer carbonaté argileux des mines de houille de Dour* (pays de Mons); compacte, gris foncé.

Il perd par calcination et grillage.. 0,24 de son poids.
Il laisse dans l'acide muriatique... 0,36 d'argile.

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | 7g,60 |
| 3,6 carbonate de chaux = chaux..... | | 2,03 |
| | | 9,63 |
| ont donné..... Fonte..... | 2g,37 | Total.. 8,57 |
| Scorie..... | 6,20 | |
| | | Oxigène. 1,06 |
| Fondant ajouté..... | 2,03 | |
| Matières vitrifiables.... | 4,17 | |
| Matières insolubles.... | 3,60 | |
| Matières solubles..... | 0,57 | |

La fonte était grise, assez tenace. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris très foncé.

13°. *Fer carbonaté argileux des mines de houille des Verchères*, près de Saint-Étienne. Grès micacé.

Il perd par calcination et grillage 0,165 de son poids.

| | | |
|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | 8g,35 |
| 4 carbonate de chaux = chaux..... | | 2,24 |
| | | 10,59 |
| ont donné..... Fonte..... | 0g,83 | Total.. 10,07 |
| Scorie..... | 9,24 | |
| | | Oxigène. 0,502 |
| Fondant ajouté..... | 2,24 | |
| Matières vitrifiables.... | 7,00 | |

La fonte était en grosses grenailles. La scorie était vitreuse, transparente et grise.

14°. *Scorie* dite *laitier clair de la grosse forge de Guérigny* (Nièvre) (n° 2, p. 288).

| | |
|---|---|
| 10g scorie..... | 10g,00 |
| 0,5 carbonate de chaux = chaux..... | 0,28 |
| | 10,28 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 6g,44 | Total.. | 8,41 |
| | Scorie..... | 1,97 | | |
| | | | Oxigène. | 1,87 |
| Fondant ajouté..... | | 0,28 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 1,69 | | |

La fonte était blanche, mais un peu malléable. La scorie était vitreuse, opaque et grise. L'essai aurait pu réussir sans addition de chaux.

15°. *Scorie des anciennes forges à bras de Saint-Martial* (Dordogne) (n° 2, p. 285).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g scorie..... | | | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de chaux = chaux..... | | | | 0,84 |
| | | | | 10,84 |
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,75 | Total.. | 9,36 |
| | Scorie..... | 4,61 | | |
| | | | Oxigène | 1,48 |
| Fondant ajouté..... | | 0,84 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 3,77 | | |

La fonte était blanche, truitée et un peu malléable. La scorie était vitreuse, transparente et d'un beau vert.

16°. *Scories de mazéage de la forge de Gui d'Heuillon,* près de Nevers (Nièvre).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g scorie..... | | | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de chaux = chaux..... | | | | 0,84 |
| | | | | 10,84 |
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,00 | Total.. | 9,15 |
| | Scorie..... | 5,15 | | |
| | | | | 1,69 |
| Fondant ajouté... .... | | 0,84 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 4,31 | | |

La fonte était blanche et dure. La scorie était vitreuse, translucide et grise.

17°. *Scorie de finerie de Dudley* (n° 1, p. 289).

| | |
|---|---|
| 10g scorie..... | 10g,00 |
| 2 carbonate de chaux = chaux..... | 1,12 |
| | 11,12 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,05 | Total.. | 9,48 |
| | Scorie..... | 4,43 | | |
| | | | Oxigène. | 1,64 |
| Fondant ajouté..... | | 1,12 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 3,31 | | |

La fonte était blanche, cristalline et extrêmement fragile ; elle devait contenir beaucoup de phosphore. La scorie était bien fondueet pierreuse.

18°. *Scorie de la forge catalane d'Ax* (Arriége) (n°8, p. 285).

| | | |
|---|---|---|
| 10g scorie..... | | 10g,00 |
| 1 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,56 |
| | | 10,56 |
| ont donné..... | Fonte..... 2g,50 / Scorie..... 7,35 } Total.. | 9,85 |
| | Oxigène. | 0,71 |
| Fondant ajouté..... | 0,56 | |
| Matières vitrifiables.... | 6,79 | |

La fonte était blanche et assez tenace. La scorie était compacte, vitreuse, parfaitement transparente et d'un jaune de succin. Elle devait contenir plus du tiers de son poids d'oxide de manganèse.

19°. *Scorie de la forge à la catalane de Pinsot* (Isère) (n° 11, p. 285).

| | | |
|---|---|---|
| 10g scorie..... | | 10g,00 |
| 1,5 carbonate de chaux = chaux..... | | 0,84 |
| | | 10,84 |
| ont donné..... | Fonte..... 5g,45 / Scorie..... 4,74 } Total.. | 10,19 |
| | Oxigène. | 0,65 |
| Fondant ajouté..... | 0,84 | |
| Matières vitrifiables.... | 3,90 | |

La fonte était grise. La scorie était vitreuse, translucide et gris clair. On voit par la faible quantité d'oxigène dégagée dans l'essai, que la scorie devait contenir une grande quantité de fer à l'état métallique.

Digitized by Google

20°. *Minerai magnétique du Vigan* (Hérault) (n° 6, p. 234).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | 10g,00 |
| 2,5 carbonate de soude..... | | | 2,50 |
| | | | 12,50 |
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,20 | Total.. 8,50 |
| | Scories..... | 3,30 | |
| | | | Perte.. 4,00 |

La fonte était grise et douce. La scorie était vitreuse, parfaitement transparente et d'un très beau vert-bouteille : elle ne présentait aucun indice de titane. Elle devait contenir 0g,5 de soude ou 15 pour 100.

21°. *Minerai hydraté argileux en grains de Frénoy*, près de Chaumont (Haute-Marne). Grains ronds de la grosseur d'un poids et plus petits, mêlés de quelques fragmens pierreux.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Il perd par calcination..... | | | 0,15 d'eau. |
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | 8g,50 |
| 2,5 carbonate de soude..... | | | 2,50 |
| | | | 11,00 |
| ont donné..... | Fonte..... | 2g,95 | Total.. 8,15 |
| | Scorie..... | 5,20 | |
| | | | Perte.. 2,85 |

La fonte était blanche, médiocrement tenace. La scorie était vitreuse, transparente et d'un vert pâle.

22°. *Argile ferrugineuse rouge de Lanvau*, près de Brest; composée de :

| | | |
|---|---|---|
| Argile blanche.. ..... | 0g,86 | 1,00 |
| Peroxide de fer..... | 0,09 | |
| Eau..... | 0,05 | |
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | 9,50 |
| 4 carbonate de soude..... ..... | | 4,00 |
| | | 13,50 |
| ont donné..... Fonte..... | 0g,60 | Total.. 10,40 |
| Scorie..... | 9,80 | |
| | | Perte.. 3,10 |

La fonte était disséminée en grenailles à la surface du culot. La scorie était vitreuse, boursouflée, translucide et d'un

Digitized by Google

beau vert-bouteille. Elle devait contenir 1g,20 de soude, environ 0,12.

23°. *Fer carbonaté argileux du Vigan* (Hérault) (n° 1, p. 258).

Il perd par calcination et grillage. 0,305 de son poids.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | | | 6g,95 |
| 2,5 carbonate de soude..... | | | 2,50 |
| | | | 9,45 |
| ont donné..... Fonte..... | 3g,73 | Total.. | 5,73 |
| Scorie..... | 2,00 | | |
| | | Perte.. | 3,72 |

La fonte était d'un blanc grisâtre. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris clair.

24°. *Fer titané de Maisdon* (Loire-Inférieure) (n° 6, p. 287).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 10g,00 |
| 5 carbonate de chaux = chaux..... | | | 2,80 |
| | | | 12,80 |
| ont donné..... Fonte..... | 3g,10 | Total.. | 11,50 |
| Scorie..... | 8,40 | | |
| | | Oxigène. | 1,30 |
| Fondant ajouté..... | 2,80 | | |
| Matières vitrifiables.... | 5,60 | | |

La fonte était en grosses grenailles, blanche et cassante. La scorie était bien fondue, compacte, à cassure inégale, présentant quelques indices de structure lamelleuse, d'un noir un peu bleuâtre et opaque.

§ 5. — Matières ferrugineuses de la quatrième classe.

Fondant. Pour essayer les matières ferrugineuses qui ne peuvent pas fondre à défaut d'une quantité suffisante de silice, il faut toujours y ajouter une certaine proportion de quarz en poudre; mais en outre il est presque toujours nécessaire d'y ajouter en même temps, soit de la chaux, soit une autre base, et quelquefois même deux bases à la fois. Les fers spathiques très manganésiens fondent avec addition de quarz seul; ceux au contraire qui sont très magnésiens exigent en même temps l'addition d'une certaine quantité de chaux. Lorsque les fers spa-

Digitized by Google

thiques sont mélangés de gangues pierreuses, on détermine la proportion de celles-ci en traitant le minerai par l'eau régale; et comme ces gangues sont presque toujours quarzeuses, on ajoute d'autant moins de silice que celles-ci sont en plus forte proportion : quant au carbonate de chaux, il convient d'en employer à peu près un poids égal à celui des gangues et du quarz ajouté. Pour les minerais alumineux il faut un mélange de silice et de chaux. Pour les fers titanés, quoiqu'on puisse à la rigueur n'employer que de la silice et de la chaux, il vaut mieux y mélanger une petite quantité d'alumine ou de magnésie, parce que la présence de ces terres rend les scories plus fusibles. Enfin les minerais très calcaires sont souvent rendus fusibles par la silice seule, parce qu'ils renferment presque toujours une certaine quantité d'alumine ou d'une autre base; mais le succès est plus certain lorsqu'on emploie pour fondant une argile blanche très siliceuse.

*Exemples.* — 1°. *Fer spathique de Pierre-Rousse*, près de Vizille (Isère) (n° 5, p. 254).

Il perd par calcination et grillage. 0,345 de son poids.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | 6g,55 |
| 1 quarz en poudre..... | | | 1,00 |
| | | | 7,55 |
| ont donné..... Fonte..... | 4g,00 | Total.. | 5,86 |
| Scorie..... | 1,86 | | |
| | | Oxigène. | 1,69 |
| Fondant ajouté..... | 1,00 | | |
| Matières vitrifiables.... | 0,86 | | |

La fonte était d'un gris clair. La scorie était bien fondue, pierreuse, cristalline, à peine translucide sur les bords, et d'un vert jaunâtre pâle.

2°. *Fer spathique très magnésien de la Grande-Fosse*, près de Vizille (Isère) (n° 14, p. 254).

Il perd par calcination et grillage. 0,356 de son poids.

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | 6g,44 |
| 2,5 quarz en poudre..... | 2,50 |
| 2,5 carbonate de chaux = chaux..... | 1,40 |
| | 10,34 |

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné. . .. | Fonte..... | 3g,52 | Total.. | 8,77 |
| | Scorie..... | 5,25 | | |
| | | | Oxigène. | 1,57 |
| Fondans ajoutés..... | | 3,90 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 1,35 | | |

La fonte était d'un gris clair. La scorie était vitreuse, transparente, un peu jaunâtre.

3°. *Fer spathique très manganésien de Bendorf* (n° 10, p. 254).

Il perd par calcination et grillage. 0,335 de son poids.

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné.... | 6g,65 |
| 2,5 quarz en poudre..... | 2,50 |
| 3,3 carbonate de chaux = chaux..... | 1,90 |
| | 11,05 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 3g,93 | Total.. | 9,59 |
| | Scorie..... | 5,66 | | |
| | | | Oxigène. | 1,46 |
| Fondans ajoutés..... | | 4,40 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 1,26 | | |

La fonte était d'un gris clair. La scorie était vitreuse, transparente, d'un jaune de topaze un peu verdâtre.

4°. *Fer spathique magnésien très riche d'Escourleguy*, près de Baigory (Basses-Pyrénées) (n° 3, p. 254).

Il perd par calcination et grillage.. 0,337 de son poids.

| | |
|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | 6,63 |
| 3 quarz en poudre..... | 3,00 |
| 2 carbonate de chaux = chaux..... | 1,13 |
| | 10,76 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,50 | Total.. | 9,21 |
| | Scorie..... | 4,71 | | |
| | | | Oxigène. | 1,55 |
| Fondans ajoutés..... | | 4,13 | | |
| Matières vitrifiables.... | | 0,58 | | |

La fonte était d'un gris clair. La scorie était vitreuse, transparente et d'un blanc perlé.

5°. *Minerai oxidé alumineux très riche, du Fouta-Diallon*, dans le Haut-Sénégal (n° 7, p. 223).

Digitized by Google

Il perd par calcination..... 0,114 d'eau.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné.... | 8g,86 |
| 1 | quarz en poudre..... ..... | 1,00 |
| 1,3 | carbonate de chaux = chaux. .... | 0,73 |
| | | 10,59 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,50 | Total.. | 8,30 |
| | Scories..... | 2,80 | | |
| | | | | 2,29 |

Fondans ajoutés..... 1,73
Matières vitrifiables.... 1,07

La fonte était très grise et demi ductile. La scorie était vitreuse, d'un gris foncé et faiblement translucide.

6°. *Minerai oxidé alumineux pauvre des Beaux* (Bouches-du-Rhône) (n° 9, p. 223).

Il perd par calcination..... 0,204 d'eau

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 7g,96 |
| 20 | quarz en poudre..... | 20,00 |
| 12 | carbonate de chaux = chaux..... | 6,77 |
| | | 34,73 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 1g,68 | Total.. | 34,10 |
| | Scories.... | 32,42 | | |
| | | | Oxigène. | 0,63 |

Fondans ajoutés..... 26,77
Matières vitrifiables.... 5,65

La fonte était disséminée en grosses grenailles. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris un peu verdâtre. Elle devait contenir environ 0g,35 d'oxide de fer.

7°. *Minerai magnétique de Saint-Brieux* (alumino-silicate) (n° 17, p. 245).

Il perd par calcination et grillage. 0,035 de son poids.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 9g,65 |
| 1,5 | quarz en poudre..... | 1,50 |
| 2,5 | carbonate de chaux = chaux..... | 1,40 |
| | | 12,55 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 5g,25 | Total. | 10,40 |
| | Scorie..... | 5,15 | | |
| | | | Oxigène. | 2,15 |

Digitized by Google

La fonte était d'un gris clair, et assez tenace. La scorie était vitreuse, transparente, et d'un vert d'émeraude peu foncé, mais très beau. — Ce minéral peut aussi être essayé avec du carbonate de soude.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné.... | | | 9g,65 |
| 2 carbonate de soude..... | | | 2,00 |
| | | | 11,65 |
| ont donné..... Fonte..... | 5g,25 | Total.. | 8,21 |
| Scorie..... | 2,96 | | |
| | | Perte.. | 3,44 |

La scorie était vitreuse, translucide et grise. Elle devait contenir 0g,56 de soude, ou environ 19 pour 100.

8°. *Fer chrômé de Baltimore* (n° 2, p. 262).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g fer chrômé..... | | | 10g,00 |
| 5 battitures de fer..... | | | 5,00 |
| 6 sable quarzeux..... | | | 6,00 |
| 5 carbonate de chaux = chaux.... .. | | | 2,80 |
| | | | 23,80 |
| ont donné..... Fonte..... | 6g,88 | Total.. | 20,72 |
| Scorie..... | 13,84 | | |
| | | Oxigène | 3,08 |
| Fondans ajoutés..... | 8,80 | | |
| Matières vitrifiées..... | 5,04 | | |

La fonte était blanche, cristalline et très cassante. La scorie était vitreuse, un peu bulleuse, à cassure luisante, d'un beau noir tirant sur le vert-bouteille et opaque. Elle devait contenir 0,374 d'oxides de fer et de chrôme, et probablement beaucoup plus de chrôme que de fer. Le minerai n'a produit que 0,30 d'alliage au lieu de 0,60 qu'il aurait donné si les deux métaux se fusseut réduits en totalité; mais on n'obtient pas de résultat plus avantageux en variant la proportion des fondans, et pour en faire l'essai exact, il faut absolument avoir recours au borax (*voy.* p. 311), à cause de l'extrême difficulté avec laquelle se réduit l'oxide de chrôme. (*Voy.* p. 343.)

9°. *Fer titané de Baltimore* (n° 4, p. 289).

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné..... | | | 10g,00 |
| 5 argile siliceuse blanche..... | | | 5,00 |
| 3,5 carbonate de chaux = chaux..... | | | 1,97 |
| | | | 16,97 |
| ont donné..... Fonte..... | 6g,00 | Total.. | 14,81 |
| Scorie..... | 8,81 | | |
| | | Oxigène. | 2,16 |
| Fondans ajoutés. .. | 6,97 | | |
| Matières vitrifiables. | 1,84 | | |
| Matières insolubles dans l'acide sulfuriq. | 0,20 | | |
| Matières solubles... | 1,64 | | |

Les matières étrangères se composent de titane à l'état d'oxide noir et de quarz. La fonte était blanche, un peu cristalline, mais très tenace, et elle s'aplatissait sous le marteau avant de se rompre. La scorie était vitreuse, à cassure luisante, noire, opaque, et recouverte à la surface d'un enduit métallique rouge de cuivre.

10°. *Fer titané de l'île des Siècles* (n° 11, p. 287).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné..... | | | 10,00 |
| 15 argile siliceuse blanche..... | | | 15,00 |
| 10 carbonate de chaux = chaux..... | | | 5,60 |
| | | | 30,60 |
| ont donné..... Fonte..... | 2g,50 | Total.. | 29,70 |
| Scorie..... | 27,20 | | |
| | | Oxigène. | 0,90 |
| Fondans ajoutés. .. | 20,60 | | |
| Matières vitrifiables. | 6,60 | | |

La fonte était grise et malléable. La scorie était vitreuse, à grandes balles, opaque, d'un noir foncé nuancé de bleu de lavande, et recouverte d'un enduit métallique rouge de cuivre.

11°. *Minerai de fer calcaire de Mornange*, arrondissement de Dôle (Jura); amorphe, jaune d'ocre, mêlé de calcaire compacte grisâtre.

Il perd par calcination. .... 0,236 d'eau et d'acide carb.

Digitized by Google

L'acide acétique lui enlève... 0,395 de carbon. de chaux.
Il laisse dans l'acide muriat. 0,116 d'argile.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné..... | | | | 7g,64 |
| 4 argile siliceuse blanche..... | | | | 4,00 |
| | | | | 11,64 |
| ont donné..... | Fonte..... | 2g,66 | Total.. | 10,42 |
| | Scorie..... | 7,76 | | |
| | | | Oxigène. | 1,22 |
| Fondant ajouté.... | | 4,00 | | |
| Matières vitrifiables. | | 3,76 | | |
| Matières insolubles. | | 1,16 | | |
| Matières solubles... | | 2,60 | | |

La fonte était blanche et dure. La scorie était vitreuse, translucide et gris de silice.

12°. *Minerai de fer calcaire de Santosse*, près d'Épinac, (Saône-et-Loire); compacte, terreux, d'un jaune d'ocre, mêlé de quelques grains pyriteux.

Il perd par calcination..... 0,230 d'eau et d'acide carb.
L'acide acétique lui enlève.. 0,367 de carbon. de chaux.
Il laisse dans l'acide muriat. 0,221 d'argile.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné. ... | | | | 7g,70 |
| 3 argile siliceuse blanche..... | | | | 3,00 |
| | | | | 10,70 |
| ont donné..... | Fonte..... | 1g,88 | Total.. | 9,82 |
| | Scorie..... | 7,94 | | |
| | | | Oxigène. | 0,88 |
| Fondant ajouté.... | | 3,00 | | |
| Matières vitrifiables. | | 4,94 | | |
| Matières infusibles.. | | 2,21 | | |
| Matières solubles... | | 2,73 | | |

La fonte était blanche, cristalline et très fragile. La scorie était vitreuse, transparente et brune.

13°. *Fer carbonaté compacte calcaire et bitumineux des mines de houille du Soleil*, près de Saint-Étienne (n° 8, p. 258).

Il perd par calcination et grillage 0,445 d'acide carbonique et de houille.
Il laisse dans l'acide muriatique. 0,020 d'argile.

Digitized

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné.. .... | | | 5g,55 |
| 2,0 quarz en poudre..... | | | 2,00 |
| 0,5 alumine..... ..... | | | 0,50 |
| | | | 8,05 |
| ont donné..... Fonte..... | 2g,60 | Total... | 6,90 |
| Scorie..... | 4,30 | | |
| | | Oxigène.. | 1,15 |
| Fondans ajoutés.... | 2,60 | | |
| Matières vitrifiables. | 1,80 | | |

La fonte était gris clair et assez tenace. La scorie était vitreuse, translucide et grise.

On ne peut pas faire l'essai sur le minerai cru, parce que la houille dont il est mélangé, et qui serait entièrement brûlée par l'oxide de fer, laisserait du coke disséminé dans le culot, d'où il résulterait que celui-ci serait scoriforme, et que la fonte ne pourrait pas en être séparée d'une manière exacte.

§ 6. — Matières ferrugineuses d la cinquième classe.

Voici quelques exemples de matières ferrugineuses fusibles sans addition.

1°. *Minerai hydraté des environs de Longwy;* amorphe, tantôt compacte, tantôt criblé de cavités, d'un brun d'ocre plus ou moins foncé, mélangé mécaniquement de fragmens de pierres calcaires.

| | | |
|---|---|---|
| Il perd par calcination..... | 0,196 | d'eau et d'acide carb. |
| L'acide acétique en sépare.. | 0,148 | de carbon. de chaux. |
| Il laisse dans l'acide muriat. | 0,145 | d'argile. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné..... | | | 8g,04 |
| ont donné..... Fonte..... | 4,20 | Total... | 6,40 |
| Scorie..... | 2,20 | | |
| | | Oxigène. | 1,64 |
| Matières insolubles. | 1,45 | | |
| Matières solubles... | 0,75 | | |

La fonte était un peu bulleuse, blanche, à grains fins, un peu ductile. La scorie était vitreuse, transparente, vert-bouteille et boursouflée.

Digitized by Google

2°. *Minerai oolitique calcaire de Villebois* ( Ain ) (n° 8, p. 231).

Il perd par calcination..... 0,20 d'eau et d'acide carb.
L'acide acétique en sépare.. 0,180 de carbon. de chaux.
Il laisse dans l'acide muriat. 0,320 d'argile.

10g, minerai cru = minerai calciné..... 8g,00

| | | | |
|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 2g,36 | Total... 6,89 |
| | Scorie..... | 4,53 | |
| | | | Oxigène. 1,11 |
| | Matières insolubles. | 3,10 | |
| | Matières solubles... | 1,43 | |

La fonte était blanche et cassante. La scorie était vitreuse, translucide et grise.

3°. *Fer carbonaté argileux de Chailland* (Mayenne) (n° 15, p. 258).

Il perd par calcination et grillage. 0,296 d'acide carbon.

10g, minerai cru = minerai calciné..... 7g,04

| | | | |
|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,28 | Total... 5,43 |
| | Scorie..... | 1,15 | |
| | | | Oxigène. 1,61 |

La fonte était blanche et cassante. La scorie était vitreuse, translucide et d'un vert-olive.

4°. *Fer carbonaté compacte phosphoreux des mines de houille du Craut*, près de Saint-Étienne ( n° 9, p. 258).

Il perd par calcination..... 0,214 de son poids.

10g, minerai cru = minerai calciné..... 7g,86

| | | | |
|---|---|---|---|
| ont donné..... | Fonte..... | 3g23 | Total... 6,57 |
| | Scorie..... | 3,34 | |
| | | | Oxigène. 1,29 |

La fonte était très blanche, très fragile, et pouvait même être réduite en poudre sous le pilon : on a trouvé qu'elle contenait 0,073 de son poids de phosphore. La scorie était compacte, à cassure conchoïde, d'un blanc un peu bleuâtre, opaque et semblable à un émail : on y a recherché l'acide phosphorique avec soin, et l'on a reconnu qu'elle en contenait 0,064 ou moins.

Remarque. Il résulte de cette expérience que, quoiqu'il y eût dans le minerai beaucoup plus de fer qu'il n'en fallait pour absorber la

Digitized by Google

totalité du phosphore de l'acide phosphorique, plus de la moitié de cet acide est restée dans la scorie, probablement combinée avec la chaux. De là on doit conclure, contrairement à l'opinion de M. Karsten, que les laitiers des hauts-fourneaux peuvent renfermer de l'acide phosphorique, et que lorsqu'on traite des minerais phosphoreux, le phosphore qu'ils contiennent ne passe pas nécessairement en totalité dans la fonte.

5°. *Mine noire de la Gargouze* (Aude) (n° 3 p. 256).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | | 9g,03 |
| ont donné..... | Fonte..... | 6g,22 | Total.. | 6,74 |
| | Scorie..... | 0,52 | | |
| | | | Oxigène. | 2,29 |

La fonte était gris clair et tenace. Elle devait contenir du manganèse. La scorie était bien fondue, pierreuse, opaque et grisâtre. Pour éviter que la fonte ne contînt du manganèse, il aurait fallu ajouter au minerai une certaine quantité de verre terreux, par exemple un dixième de son poids.

6°. *Minerai bleu de Hayanges* (Moselle) (n° 7, p. 230). Un échantillon contenant 0,08 de silice, plus de 0,02 d'acide phosphorique, et 0,197 d'acide carbonique et d'eau, essayé sans addition, a donné les résultats suivans :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné..... | | | | 8g,03 |
| ont donné..... | Fonte..... | 4g,80 | Total.. | 6,63 |
| | Scorie..... | 1,83 | | |
| | | | Oxigène. | 1,40 |
| Matières insolubles.. | | 0,08 | | |
| Matières solubles... | | 1,65 | | |

La fonte était blanche, et tellement cassante qu'on pouvait la réduire en poudre impalpable. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris-lilas.

7°. *Chamoisite du Valais* (n° 13, p. 245.) La *chamoisite* pure ne pourrait pas fondre sans addition; mais celle que l'on exploite pour la traiter en grand, étant toujours mélangée de carbonate de chaux, est ordinairement fusible par elle-même. Un échantillon perdant 0,160 d'eau et d'acide carbo-



Digitized by Google

nique par calcination, et contenant 0,085 de chaux, a donné les résultats suivans à l'essai.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g, minerai cru = minerai calciné..... | | | | 8g,40 |
| ont donné..... | Fonte..... | 3g,90 | Total... | 6,68 |
| | Scorie..... | 2,78 | | |
| | | | Oxigène. | 1,72 |
| Chaux..... | | 0,85 | | |
| Autres matières.... | | 1,93 | | |

La fonte était blanche, assez tenace. La scorie était vitreuse, transparente et d'un gris clair.

8°. *Grenat de Framont* (n° 13, p. 250).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g minerai cru = minerai calciné .... | | | | 9g,50 |
| ont donné..... | Fonte..... | 1g,82 | Total... | 8,74 |
| | Scorie..... | 6,92 | | |
| | | | Oxigène.. | 0,76 |

La fonte était grise, à cassure grenue. La scorie était vitreuse, transparente et de couleur améthiste claire.

9°. *Laitier des fourneaux à la Wilkinson, de Charenton,* près de Paris (10).

Essayé sans addition il donne 0,03 à 0,04 de fonte disséminée en grenailles, et une scorie vitreuse, transparente et d'un gris verdâtre.

10°. *Scories des forges catalanes de Vicdessos* (Arriége) (n° 9, p. 285).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 10g, scorie..... | | | | 10g,00 |
| ont donné..... | Fonte..... | 3g,00 | Total.. | 9,00 |
| | Scorie..... | 6,00 | | |
| | | | Oxigène. | 1,00 |

La fonte était gris clair, et devait contenir du manganèse. La scorie était vitreuse, transparente et d'un jaune d'ambre.

Le traitement des minerais d'étain, de cuivre et de plomb, fournit un certain nombre de produits, tels que les scories des fourneaux à manche, les scories d'affinage du cuivre, etc., qui peuvent quelquefois être essayés pour fer; mais comme on les essaie toujours en même temps pour étain, pour cuivre et pour plomb, nous ne nous en occuperons

Digitized by Google

que lorsque nous parlerons de l'essai de ces divers métaux.

*Emploi du spath fluor.* — Nous avons dit que l'on pouvait quelquefois se servir de spath fluor comme flux pour essayer les minerais de fer. Ce flux ne peut être employé que pour les matières ferrugineuses qui renferment beaucoup de silice proportionnellement aux autres élémens étrangers au fer, par exemple pour les minerais à gangue de quarz ou d'argile, et pour les scories d'affinage. Comme pendant la fusion une partie de la silice forme avec une certaine quantité d'acide fluorique une combinaison gazeuse qui se dégage, il n'est pas possible de vérifier l'exactitude de l'essai en prenant le poids du culot. Cet inconvénient, joint à ce que l'on n'est pas toujours sûr d'obtenir avec le spath fluor des scories qui aient la liquidité convenable, fait que ce flux n'est presque jamais employé. La proportion qu'il faut en ajouter est d'autant plus grande que les matières étrangères au fer sont plus siliceuses; elle doit varier en conséquence entre 1 p. et 1 p. et demie pour 1 p. de ces matières. (*Voy.* T. I, p. 481.)

§ 7. — Influence des diverses substances qui se trouvent avec l'oxide de fer.

*Terres.* — Dans la plupart des essais de fer les scories sont composées de silice, de chaux et d'une ou plusieurs autres bases. On a vu par tous les exemples que nous avons cités, que ces élémens peuvent former entre eux une multitude de composés divers bien fusibles. La proportion de chacun d'eux ne doit pas cependant dépasser certaines limites. L'expérience a appris que pour que ces composés aient le degré de fusibilité nécessaire, il faut qu'ils renferment de 0,45 à 0,60 de silice, de 0,20 à 0,35 de chaux, et de 0,12 à 0,25 des autres bases. La nature de celles-ci influe beaucoup sur la fusibilité de la scorie : l'alumine est la moins fondante, il faut tâcher qu'elle ne dépasse pas beaucoup la proportion de 0,15; la magnésie est beaucoup plus fondante, et peut atteindre la proportion de 0,25 sans inconvénient; elle communique ordinairement aux scories



Digitized by Google

la propriété de prendre l'aspect pierreux et la texture cristalline.

*Manganèse.* — L'*oxide de manganèse* est beaucoup plus fondant encore que la magnésie; mais lorsqu'il se trouve en grande quantité, il s'en réduit une certaine portion, et l'on a une évaluation exagérée de la richesse du minerai, puisque la fonte contient du manganèse. Pour éviter cette cause d'erreur il faut faire en sorte que les scories ne contiennent pas beaucoup plus de 0,15 à 0,20 de cet oxide. (*Voy.* p. 302.)

*Titane.* — L'*oxide de titane* étant peu fondant, lorsqu'on fait l'essai d'un fer titané, on doit le mélanger avec une proportion de fondant telle, que la scorie ne renferme que 0,15 à 0,20 d'oxide de titane. (*Voy.* p. 302.)

Les minerais de fer sont souvent mélangés de phosphate de fer ou de chaux, d'arséniate de fer et de pyrites ferrugineuses, et quelquefois cuivreuses. Quoique nous ayons déjà fait connaître les propriétés de ces substances, nous croyons devoir indiquer ici en peu de mots l'effet que leur présence produit soit dans les essais, soit dans le traitement en grand.

*Phosphate de fer.* — Le *phosphate de fer* est complètement réductible en phosphure; mais non pas très facilement. Il se peut donc que la chaux que l'on emploie comme fondant le décompose en partie avant qu'il ait eu le temps de se réduire, et qu'ainsi il résulte du traitement des minerais phosphoreux de la fonte qui contienne du phosphore, et des laitiers qui renferment de l'acide phosphorique. L'expérience prouve que la plus grande partie du phosphore passe dans la fonte; mais l'on ne sait pas encore s'il reste ou s'il ne reste pas d'acide phosphorique dans les laitiers; c'est un sujet de recherches très important. Peut-être obtiendrait-on cet effet en mêlant intimement la chaux, à l'état caustique, avec le minerai, afin que cette terre pût exercer son action décomposante sur le phosphate avant que l'action lente de la cémentation eût pu réduire celui-ci.

*Phosphate de chaux.* — Le *phosphate de chaux* pur est absolument irréductible par le charbon, même à la tem-

Digitized by C

pérature la plus élevée : il peut se combiner avec les silicates sans se décomposer ; mais quand on le chauffe au milieu du charbon avec de la silice ou avec un silicate contenant beaucoup de silice, il arrive qu'une partie du phosphate se combine avec cette substance ou avec le silicate, et que l'autre partie est décomposée de telle sorte, que la chaux entre dans la combinaison terreuse, et que l'acide phosphorique, mis à nu, est réduit par le charbon sans qu'il se forme jamais de phosphure de calcium. La quantité d'acide qui se décompose est d'autant plus grande que la proportion de la silice est plus grande elle-même. Si le mélange contient un métal ou un oxide métallique réductible, le phosphore qui se serait volatilisé se fixe sur ce métal : la présence de celui-ci paraît même faciliter la décomposition du phosphate de chaux par la silice. (*Voy.* T. I, p. 567.) Il suit de là que les minerais qui contiennent du phosphate de chaux produisent de la fonte phosphoreuse ; mais qu'il doit rester d'autant plus d'acide phosphorique dans les scories, que celles-ci renferment une proportion moindre de silice. Lors donc qu'on a à faire l'essai ou à traiter en grand un minerai phosphoreux, il est avantageux d'y ajouter autant de carbonate de chaux que les laitiers peuvent en prendre sans cesser d'avoir la fusibilité convenable.

La fonte qui contient du phosphore est très cassante, et sa structure est très cristalline.

Les scories qui contiennent une proportion notable de phosphate de chaux sont opaques et ont l'aspect d'une émail.

*Arséniates de fer.* — Les *arséniates de fer* sont très facilement réductibles en arséniures. L'arséniate de chaux est facilement réductible aussi, même sans le contact des matières siliceuses ; tout l'arsenic qu'il contient se dégage à l'état métallique, et la chaux reste pure ; s'il y a présence d'un métal, l'arsenic de l'arséniate de chaux se fixe sur ce métal au lieu de se dégager. On voit d'après cela que tout l'arsenic des minerais qui contiennent des arséniates doit se trouver dans la fonte, et qu'il ne peut pas en rester la plus petite trace dans les laitiers.

*Pyrites.* — Les *pyrites ferrugineuses* et *cuivreuses* perdent

Digitized by Google

du soufre par la chaleur, et sont amenées à un certain degré *minimum* de sulfuration. Lorsqu'on les fond avec de l'oxide de fer au milieu du charbon, elles se mélangent intimement avec la fonte, qu'elles rendent cassante; mais s'il y a présence d'une matière alcaline, telle que la chaux, ces sulfures sont en partie décomposés, et il se produit du sulfure de calcium. Si, au lieu de chaux pure, il y a présence d'un silicate de chaux très basique, le même effet à lieu; mais la proportion de sulfure de calcium qui se forme est d'autant moindre, et par suite la proportion de pyrite non décomposée est d'autant plus grande que le silicate contient plus de silice. La portion de pyrite non décomposée se mêle avec la fonte, et la portion de sulfure de calcium qui s'est formée se mélange avec la scorie. Lorsqu'on traite des minerais de fer purs avec des combustibles pyriteux, ou des minerais pyriteux avec un combustible quelconque, il est donc essentiel d'y ajouter la plus forte proportion possible de carbonate de chaux, tout comme nous venons de voir que cela doit se faire lorsqu'on a à fondre des minerais phosphoreux.

Par un grillage en petit, fait avec soin, on peut expulser tout le soufre des pyrites et les transformer en peroxide; l'essai fait ensuite sur la matière grillée donne de la fonte pure, et dans laquelle se trouve tout le fer qui était contenu dans la pyrite; mais cette opération ne donnerait point un résultat utile; au contraire elle induirait en erreur en faisant croire qu'un minerai qui de sa nature serait de mauvaise qualité, serait propre à donner de bonne fonte. Il convient donc de faire toujours l'essai sur un échantillon de minerai cru. Le grillage opéré en grand sépare bien une certaine quantité de soufre, mais non pas à beaucoup près la totalité. On a reconnu par expérience qu'en laissant les minerais pyriteux exposés pendant plusieurs années à l'air humide, après avoir été grillés, ils s'améliorent considérablement; c'est effectivement le moyen le plus efficace que l'on puisse employer pour en séparer le soufre : les pyrites transformées en protosulfure par le grillage, s'effleurissent à l'air et se transforment en sulfates que l'eau entraîne. Si les minerais renferment des bases plus fortes que l'oxide de fer, par exemple

Digitized by Google

de la chaux ou de la magnésie, c'est du sulfate de chaux ou du sulfate de magnésie et non du sulfate de fer que l'eau dissout. Les maîtres de forge éclairés conservent ainsi pendant plusieurs années les fers spathiques grillés, avant de les employer. A Allevard on remarque que dans les temps secs les tas de minerais se recouvrent d'efflorescences blanches que l'on a reconnues être composées de sulfate de magnésie mêlé d'un peu de sulfate de chaux.

La fonte mêlée de sulfure de fer est cassante, sa couleur peut être grise ou blanche. Les scories qui contiennent du sulfure de calcium présentent ordinairement des veines ou des taches d'un blanc de lait, qui contiennent plus de sulfure que le reste de la masse; elles exhalent l'odeur sulfureuse sous l'insufflation de l'haleine, et elles donnent de l'hydrogène sulfuré avec les acides.

*Galène* et *blende.* — Lorsque les minerais de fer renferment de la *galène* ou de la *blende,* ce qui arrive quelquefois, ces sulfures sont décomposés, et le fer en absorbe tout le soufre, à moins que les scories ne soient très chargées de chaux. Le plomb forme un culot séparé de la fonte, et le zinc se volatilise en totalité.

*Fer chrômé.* — Les minerais de *fer chrômé* ne sont pas réductibles par cémentation, et font exception à la règle générale. Lorsqu'on chauffe du fer chrômé dans un creuset brasqué, il s'agglutine, devient d'un gris foncé, et il acquiert la propriété magnétique; mais il perd rarement plus de 0,05 à 0,06 de son poids, et il ne produit qu'une petite quantité d'alliage qui s'étend à la surface du culot, sous forme d'une pellicule cristalline d'un blanc brillant, dont une partie reste disséminée en particules très fines dans la masse. La perte de poids provient de l'oxigène de la portion des oxides qui est réduite, et de la portion de l'oxide de fer que retient la scorie, et qui est ramenée à l'état de protoxide. Cette scorie est pierreuse, d'un gris-noir un peu verdâtre, opaque, et à peu près inattaquable par les acides. Ce résultat montre combien est grande l'affinité du chrôme pour l'oxide de fer. Il n'est pas possible du séparer ces deux métaux l'un de l'autre par la *voie sèche,* et il est très difficile de les ré-

Digitized by Google

duire en totalité l'un et l'autre lorsqu'ils sont mélangés avec des matières terreuses : les scories retiennent presque toujours une certaine quantité d'oxide de chrôme qui empêche la réduction d'une quantité proportionnelle d'oxide de fer.

Avec addition d'un poids égal au sien de verre terreux le fer chrômé ne produit qu'une scorie demi vitreuse d'un gris foncé un peu verdâtre, opaque, et enveloppée d'une pellicule métallique cristalline d'un gris-blanc. Avec addition de son poids de verre à vitres ou de 0,30 de chaux et 0,70 de quarz en poudre, il donne une scorie semblable à la précédente, et 0,16 à 0,20 d'alliage de fer et de chrôme en grenailles. Il se réduit une plus forte proportion d'oxide de chrôme lorsqu'on mêle le minerai avec de l'oxide de fer. Enfin on détermine la réduction presque totale des deux oxides, en ajoutant au minerai, indépendamment des fondans que nous venons d'indiquer, une quantité suffisante de poussier de charbon. Nous avons déjà dit (p. 215 et 311) qu'on peut aussi obtenir une réduction totale sans qu'il soit nécessaire d'employer la poudre de charbon, en se servant pour fondant de borax vitrifié, dans la proportion de 0,30 à 0,40, et mieux encore en y ajoutant de l'oxide de fer.

*Wolfram.* — Le *wolfram* pur (tungstate de fer et de manganèse) se réduit en totalité, au contact du charbon, à la température de 150°, et il produit un alliage de fer, de manganèse et de tungstène difficile à fondre. Lorsqu'on y ajoute de l'oxide de fer il se forme un alliage plus fusible : quand on le mélange avec un verre terreux ou avec du borax tout l'oxide de manganèse reste dans la scorie; mais l'oxide de fer et l'acide tungstique se réduisent en totalité. Il suit de là que si l'on traitait en grand, ou si l'on faisait l'essai en petit d'un minerai mélangé de wolfram, tout le tungstène se trouverait dans la fonte. Le tungstène contenu dans la fonte n'en serait pas séparé par l'opération de l'affinage. Il ne paraît pas que le tungstène donne aucune mauvaise qualité à la fonte ni au fer.

*Acide molybdique.* — L'*acide molybdique* se comporterait avec l'oxide de fer absolument de la même manière que l'acide tungstique.

Digitized by Google

# CHAPITRE XVII.

## DU COBALT.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Le *cobalt* a été obtenu pour la première fois à l'état métallique par Brandt, en 1733. Découverte.

ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Il est d'un gris-blanc comme le platine. Il reçoit aisément le poli, et il prend un grand éclat. Celui que l'on obtient en cémentant l'oxide dans du charbon à la chaleur blanche, ou en réduisant cet oxide par le gaz hydrogène, est d'un gris cendré mat; mais il prend un beau poli sous le brunissoir, et il s'aplatit sensiblement sous le marteau. Lorsqu'on le fond en culot dans un creuset brasqué il absorbe une petite quantité de charbon; cependant il est demi ductile comme de la fonte très douce, et sa cassure est crochue plutôt que grenue, ce qui caractérise les métaux malléables : nul doute qu'on pourrait le travailler comme le fer. Il est assez dur, mais la lime l'entame facilement. Il n'a ni saveur ni odeur. — Sa p. s. est de 8,7, ou de 8,513, selon M. Berzelius. — Il est attirable à l'aimant, mais moins que le fer, dans le rapport de 5 à 9, selon Wollaston; il peut acquérir la potassité. — Dans un creuset brasqué il se fond un peu plus difficilement que le fer. Il est fixe. Caractères.

On connaît quatre combinaisons du cobalt avec l'oxigène : 1°. le *protoxide*, 2°. le *peroxide*, 3°. le *deutoxide*, que l'on considère comme un composé des deux premiers, et 4°. l'*acide cobaltique*. Oxidans.

Le cobalt fondu ne s'altère pas dans l'air sec à la température ordinaire; l'air humide le recouvre d'une rouille Air.

Digitized by Google

noire qui est de l'hydrate de peroxide. Il s'oxide facilement par le grillage. Le métal pulvérulent, préparé par le gaz hydrogène à une basse température, et complètement refroidi, s'embrase spontanément dans l'air, et brûle en répandant une lumière rouge.

Eau. Le cobalt décompose l'eau pure à la chaleur rouge, mais beaucoup moins rapidement que le fer. Il la décompose aussi, mais lentement à la température ordinaire, et plus promptement si l'on chauffe, à la faveur des acides sulfurique, muriatique et phosphorique. — L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent très promptement. Les acides végétaux ne le dissolvent qu'à la longue, et seulement lorsqu'il y a contact de l'air.

Alcalis.

Sels. Il détone avec le nitre et avec le chlorate de potasse. — Il précipite de leur dissolution, en s'oxidant, l'argent, le mercure, le cuivre, etc.

Gazolites. Quand on le chauffe au contact du carbone il en absorbe une petite quantité. — Il se combine facilement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic, lorsqu'on le chauffe légèrement. — Il brûle dans le chlore gazeux; le chlore liquide le dissout. — Il décompose le sel ammoniac, qui le change en chlorure. — Il s'allie avec un grand nombre de métaux, et il peut produire beaucoup d'alliages ductiles. — Son atome pèse 368,991 Co.

Métaux

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Réductifs. Les *oxides de cobalt* sont facilement réduits par l'hydrogène, le carbone, le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc. Le charbon opère leur réduction par cémentation à une température suffisamment élevée, lors même qu'ils sont combinés avec des borates ou avec des silicates. — Le chlore liquide convertit le protoxide partie en protochlorure, partie en hydrate de peroxide. — Le sel ammoniac les transforme en chlorure, et peut même les réduire.

Flux. Au chalumeau, sur le charbon, avec la soude, ils se réduisent

Digitized by Google

sent aisément, mais sans que le métal se fonde. Avec le borax et avec le sel de phosphore ils donnent des verres transparens d'un très beau bleu; il ne faut qu'une très petite quantité d'oxide pour produire une coloration très sensible. Sur la feuille de platine, avec le carbonate de soude, il ne s'en combine que très peu, et la masse est grise; mais avec le carbonate de potasse il s'en fond une beaucoup plus grande quantité, et la masse est noire.

1°. Le *protoxide* est d'un gris assez foncé ayant quelquefois un léger éclat métallique. — Lorsque après l'avoir chauffé au rouge on l'abandonne à lui-même, il absorbe, pendant le refroidissement, de l'oxigène, et se convertit en partie en peroxide. — A la chaleur rouge l'hydrogène sulfuré le transforme en protosulfure. — Il se dissout dans les acides forts à l'aide de la chaleur; mais il est inattaquable par les acides faibles. — Son *hydrate* est d'un bleu de lavande; il devient d'un rose pâle spontanément ou par l'ébullition, et vert-olive par l'exposition à l'air, en se changeant en mélange d'hydrate de deutoxide et de carbonate de protoxide. Il se combine aisément avec tous les acides. L'ammoniaque le dissout et se colore en rouge. — L'oxide de cobalt se combine par la *voie sèche* avec les alcalis : les composés sont bleus; l'eau les décompose complètement. Il se combine également avec plusieurs bases, entre autres avec la magnésie, l'alumine et l'oxide de zinc. — On prépare aisément ces composés en chauffant les bases à une température convenable après les avoir arrosées avec une dissolution de nitrate de cobalt. Le composé magnésien est rose; le composé alumineux est d'un beau bleu d'outremer, et le composé zincifère est d'un assez beau vert : on l'appelle *vert de Rinmann*. — Le carbonate d'ammoniaque dissout l'oxide de cobalt, et donne une liqueur rouge qui contient du carbonate double de protoxide. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt.. | 0,7868 | — 100 | $\dot{C}o$ |
| Oxigène. | 0,2132 | — 27,097 | |

On le prépare en calcinant une assez grande quantité de nitrate, laissant refroidir dans le creuset couvert, et Préparation.

Digitized by Google

ayant soin d'enlever la couche supérieure, qui est un peu suroxidée.

2°. Le *peroxide* est noir. — Il commence à perdre de l'oxigène à la chaleur rouge, et il est ramené à l'état de protoxide à la chaleur blanche. — Il se dissout à chaud, avec dégagement d'oxigène, et en se changeant en protoxide, dans tous les acides forts, et même, quoique lentement, dans l'acide acétique. Les acides nitreux et sulfureux le dissolvent sans dégagement de gaz : il se forme du nitrate et du sulfate de protoxide. L'acide muriatique le dissout avec dégagement de chlore. — L'ammoniaque liquide ne le dissout pas et ne l'altère pas. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt. . . | 0,711 | — 100 | $\dddot{Co}$ |
| Oxigène. . | 0,289 | — 40,68 | |

Son *hydrate* est d'un noir un peu brun ; il prend l'aspect du jayet en se desséchant. A la chaleur sombre il perd toute son eau et une petite quantité d'oxigène. — Il contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Peroxide de cobalt. | 0,8225 | — 100 | Co Aq⁴ |
| Eau. . . . . | 0,1775 | — 21,6 | |

Préparation.

On l'obtient en faisant passer du chlore en excès dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate ou du carbonate de protoxide non desséchés, ou en précipitant un sel de cobalt par un chlorite employé en excès.

3°. On ne connaît le *deutoxide* qu'à l'état d'hydrate ; il est alors d'un vert-olive sale. — A la chaleur rouge il perd son eau et absorbe de l'oxigène ; à la chaleur blanche il se change en protoxide. — Il ne forme pas de sels particuliers. Les acides concentrés le dissolvent en en dégageant de l'oxigène, et en le changeant en protoxide. Les acides affaiblis le changent en protoxide qui se dissout, et en peroxide qui reste insoluble. — D'après la proportion relative des deux oxides qui se forment dans cette circonstance, le deutoxide paraît être analogue à l'oxide de fer magnétique, et contenir :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt. . . | 0,735 | — 100 | $\dot{Co} + \dddot{Co}$ |
| Oxigène. . | 0,265 | — 36 — 13 | |

Digitized by Google

Il se produit lorsqu'on laisse de l'hydrate de protoxide humide exposé à l'air. Préparation.

4°. *Acide cobaltique.* — On n'a pas obtenu l'*acide cobaltique* à l'état isolé; mais M. L. Gmelin a prouvé son existence, et a trouvé qu'il renferme deux fois autant d'oxigène que le protoxide, ou qu'il contient : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt.... | 0,648 — | 100 | $\dddot{Co}$ |
| Oxigène... | 0,352 — | 54,10 | |

Il se forme lorsqu'on expose de l'hydrate de protoxide tenu en suspension dans de l'ammoniaque, au contact de l'air; il y a absorption d'oxigène, et l'acide, à mesure qu'il se produit, se dissout en colorant la liqueur en brun. — Cet acide est d'ailleurs très peu permanent, car sa dissolution ammoniacale se décompose peu à peu dans des vases ouverts, à la faveur de l'acide carbonique de l'air; il se dégage de l'azote, et l'acide, ramené à l'état de protoxide, donne naissance à du carbonate double ammoniacal qui colore la liqueur en rose. Production. Caractères.

§ 2. — Sels.

Tous les *sels de cobalt* sont à base de protoxide. — Leurs dissolutions sont d'un beau rose fleur de pêcher, ou d'un rouge de grenat quand elles sont concentrées : les sels cristallisés ont tous cette dernière couleur. Les sels solubles calcinés et les sels insolubles soit calcinés, soit simplement desséchés, sont ou roses, ou lilas, ou même tout-à-fait bleus. — Les sels solubles ont tous la réaction acide. — Leur saveur est astringente et peu métallique. — Les alcalis fixes caustiques précipitent complètement tous les sels simples; les précipités sont bleu de lavande, et paraissent être de l'oxide : par l'ébullition dans l'eau ces précipités deviennent d'un violet rougeâtre et se changent en hydrate. — Les carbonates de potasse et de soude y forment des précipités de couleur rose; la précipitation n'est jamais absolument complète, lors même que l'on fait bouillir. — Le carbonate d'ammoniaque y forme des précipités semblables, solubles dans un grand excès de précipitant : les liqueurs deviennent alors d'un beau rouge. — Le co- Sels simples.

Digitized by Google

balt est précipité par le carbonate de chaux; mais il ne l'est pas par le carbonate de magnésie. — Les phosphates alcalins font dans les dissolutions neutres de cobalt des précipités d'un très beau bleu violacé. — Les arséniates alcalins y font dans la même circonstance des précipités d'un rose fleur de pêcher. — Ces dissolutions ne sont troublées ni par les oxalates, ni par les succinates, ni par les benzoates. — L'acide oxalique en précipite à la longue tout le cobalt à l'état d'oxalate d'un rose pâle. — Le prussiate de potasse jaune le précipite en vert sale; le prussiate rouge, en brun rouge : les précipités sont insolubles dans l'acide muriatique. — Lorsque les dissolutions sont suffisamment acides elles ne sont pas troublées par l'hydrogène sulfuré; mais les hydro-sulfates y forment des précipités noirs de sulfure; ce sulfure est insoluble dans un excès d'hydro-sulfate, mais soluble dans la potasse caustique, avec laquelle il forme une liqueur brune. — Le cobalt ne peut être précipité à l'état métallique par aucun métal. — L'addition d'une suffisante quantité d'acide tartrique, etc., empêche la précipitation du cobalt par les alcalis, mais non par les hydro-sulfates et par les prussiates.

Sels doubles.

Les sels de cobalt ont une grande tendance à se combiner avec les sels alcalins, et particulièrement avec les sels ammoniacaux. Les sels doubles sont rouges. — Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de cobalt il se fait un précipité bleu qui passe au vert si l'on emploie beaucoup d'alcali. Un grand excès d'ammoniaque redissout ce précipité presqu'en totalité, et produit une liqueur qui renferme un mélange de sel double ammoniacal et d'une combinaison ammoniacale de protoxide. Cette liqueur brunit à l'air, parce qu'elle absorbe de l'oxigène, et qu'il se forme de l'acide cobaltique. Une dissolution de cobalt, mêlée avec une quantité suffisante d'un sel ammoniacal, n'est précipitée ni par les alcalis fixes caustiques ni par l'ammoniaque; mais si avant d'y avoir ajouté un excès d'alcali on la laisse exposée à l'air, elle brunit, parce qu'il se forme de l'acide cobaltique, et au bout d'un certain temps il s'en précipite du peroxide de cobalt.

Digitized by Google

ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

*Sulfures.* — On connaît trois *sulfures de cobalt :* 1°. Le *sulfure de cobalt,* correspondant au protoxide, est d'un jaune bronzé métallique plus pâle que le protosulfure de fer. — Il se fond très aisément. — Lorsqu'il est en masses l'acide muriatique ne l'attaque pas ; mais lorsqu'il est très divisé il peut se dissoudre lentement dans cet acide. Le sulfure préparé par *voie humide* se dissout dans l'acide sulfureux, du moins pour la plus grande partie. — Le sulfure obtenu par *voie humide* est insoluble dans les hydro-sulfates alcalins, et il ne se dissout pas complètement dans l'acide muriatique ; mais il est soluble dans la potasse caustique. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt. | 0,647 — | 100 | $\dot{Co}$ |
| Soufre. | 0,353 — | 54,51 | |

On l'obtient facilement soit en chauffant du sulfate avec une quantité suffisante de charbon, soit en décomposant l'arséniure par un persulfure alcalin. (*Voy.* p. 368.) Préparation.

2°. *Sulfure* $\dddot{Co}$. — Quand on chauffe du peroxide de cobalt dans du gaz hydrogène sulfuré, en ayant soin de ne pas élever la température jusqu'au rouge, on obtient le sulfure $\dddot{Co}$. — Il est d'un gris foncé. La chaleur rouge l'amène à l'état de protosulfure. — Quand on le traite par l'acide muriatique il se dissout du cobalt, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et il reste un bisulfure. Production. Caractères.

3°. *Sulfure* $\ddot{Co}$. — Selon M. Setterberg, lorsqu'on chauffe en vase clos du peroxide de cobalt avec trois fois son poids de soufre, ou du carbonate de cobalt avec une fois et demie son poids de soufre, à une température très peu supérieure à celle à laquelle le soufre se volatilise, il se forme un sulfure qui contient deux fois autant de soufre que le précédent, ou qui contient : Préparation. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt. | 0,479 — | 100 | $\ddot{Co}$ |
| Soufre.. | 0,521 — | 109,02 | |

Ce sulfure est noir, sans éclat métallique, inattaquable Caractères.

Digitized by Google

par l'acide muriatique ; il devient acide à l'air. — La chaleur en dégage du soufre, et le change en protosulfure.

*Oxi-sulfure.* — On obtient un oxi-sulfure composé de 1 atome de protoxide et 1 atome de protosulfure en réduisant le sulfate de cobalt par le gaz hydrogène. — Les acides le changent en sulfure en dissolvant l'oxide. — Le gaz hydrogène sulfuré le transforme en un sulfure qui contient un peu plus de soufre que le protosulfure.

Caractères. *Sulfates.* — Le sulfate neutre cristallise facilement : les cristaux ont un grand nombre de faces ; ils sont d'un beau rose, efflorescens, et solubles dans 24 p. d'eau f... Le sel perd facilement son eau de cristallisation quand on le chauffe, et il supporte la chaleur rouge sans se décomposer. Le sel calciné est rose et attire l'eau atmosphérique sans tomber en déliquescence. — Le charbon le réduit en sulfure ; si l'on opère par cémentation sur une masse un peu grande, une portion de sulfate se décompose avant que la réduction ait pu avoir lieu, et l'on a un mélange de métal et de sulfure. — Le gaz hydrogène le change en oxi-sulfure, et le gaz hydrogène sulfuré en sulfure. — Il réagit sur le sulfure de telle manière, que si le mélange contient 1 atome de sulfure et 3 atomes de sulfate, le résidu est de l'oxide de cobalt pur.

Composition Ce sel est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de cobalt. | 0,483 — | 100 | Co S³ |
| Acide sulfurique.... | 0,517 — | 106,87 | |

il contient 0,21 d'eau de cristallisation.

*Sulfate potassique.* — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux ; il est moins soluble que le sulfate simple, et beaucoup plus soluble que le sel correspondant de nickel.

*Séléniure.* — Le séléniure est d'un gris foncé métallique, lamelleux, très fusible.

*Sélénite.* — Le sélénite neutre est rose, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide sélénieux.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure* obtenu par *voie sèche* soit en réduisant le phosphate, soit à l'aide du mélange phosphurant, est d'un blanc éclatant, très fragile, lamelleux,

Digitized by Google

non magnétique. Il se présente souvent en cristaux prismatiques entre-croisés dans les cavités. Il se fond au blanc naissant. Il doit être composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cobalt..... | 0,790 | — | 100 | $Co^2P$ |
| Phosphore.. | 0,210 | — | 26,58 | |

*Phosphate.* — Le *phosphate* récemment précipité est gélatineux et d'un bleu violacé; desséché à l'air il est d'un très beau bleu. Par la calcination il perd beaucoup d'eau, et devient d'un noir violacé. — Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. — Le charbon le réduit complètement, même par cémentation. — En mélangeant bien intimement 1 p. de phosphate de cobalt humide avec 8 p. d'alumine humide également, faisant dessécher à l'étuve et calcinant ensuite au rouge-cerise pendant une demi-heure dans un creuset couvert, on obtient la belle couleur qui est connue sous le nom de *bleu de Thénard.* Caractères. Bleu de Thénard.

*Arséniure.* — L'*arséniure* chauffé à une forte chaleur est d'un gris-blanc, très fragible, à cassure grenue, non magnétique, très fusible. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cobalt.. | 0,615 | — | 100 | $Co^2As$ |
| Arsenic.. | 0,385 | — | 62,5 | |

Les principaux arséniures de cobalt sont composés comme il suit :

| | CoAs | | $CoAs^2$ | | $CoAs^3$ | | $CoAs^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cobalt.. | 0,440 | — | 282 | — | 0,208 | — | 0,1645 |
| Arsenic.. | 0,560 | — | 718 | — | 0,792 | — | 0,8375 |

*Arséniate.* — L'*arséniate* récemment précipité et humide est d'un très beau rose fleur de pêcher; sa couleur ne change pas par la dessiccation, il la conserve quelquefois après la calcination; mais souvent aussi il devient lilas ou même bleu. — Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. — Le charbon le réduit aisément en arséniure; le quart de l'arsenic qu'il contient se dégage. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cobalt. | 0,387 | Protoxide. de cobalt | 0,494 | — | 100 | $Co^3As^5$ |
| Arsenic | 0,330 | Acide arsénique.... | 0,506 | — | 102,3 | |

*Nitrate.* — Le nitrate de cobalt cristallise en petits pris- Caractères.



Digitized by Google

mes de couleur rouge, déliquescens : il est soluble dans l'alcool.

Le *nitrate ammoniacal* cristallise en grains cubiques ou en trémies. Il est d'un beau rose, inaltérable à l'air, plus soluble à chaud qu'à froid. Lorsqu'on le calcine il se décompose rapidement en produisant une flamme jaunâtre.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés et fluorés.*

Caractères.

*Chlorure.* — Le *chlorure de cobalt anhydre* est d'un gris de lin bleuâtre. — Il commence à se volatiliser au rouge, et se condense en petites paillettes nacrées. — Il est très soluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool; la dissolution aqueuse donne par évaporation et refroidissement du chlorure hydraté en petits cristaux prismatiques d'un rouge de rubis, inaltérables à l'air lorsqu'ils sont très purs, mais déliquescens pour peu qu'ils contiennent du fer ou du nickel. Leurs dissolutions étendues sont roses ou fleur de pêcher : quand elles sont concentrées et chaudes elles sont d'un bleu très beau et très intense; la moindre trace de cuivre ou de nickel les rend vertes. Mais si on les laisse refroidir ou si on les étend d'eau, elles passent au rouge. Le résidu de l'évaporation à siccité est aussi d'un très beau bleu; mais si on le laisse pendant quelques instans à l'air il attire promptement de l'eau atmosphérique, et il devient rouge comme les dissolutions que l'on étend d'eau. De là les effets de ce qu'on appelle *encre de sympathie* qui n'est autre chose qu'une dissolution étendue de muriate de cobalt contenant un peu de cuivre ou de nickel. En traçant sur le papier des caractères ou des figures avec cette encre ils sont à peine visibles tant qu'ils ne sont pas secs; mais en chauffant légèrement le papier ils se montrent avec une couleur bleue verdâtre; si dans cet état on laisse le papier se refroidir à l'air ils disparaissent au bout de peu d'instans, et en chauffant de nouveau on peut les reproduire encore, etc.; seulement il faut avoir grande attention de ménager beaucoup la chaleur; car si elle était trop forte les caractères prendraient une couleur noire et ne disparaîtraient plus par le refroidissement. Cela tient à ce que le chlorure de cobalt

Encre de sympathie

Digitized by Google

est complètement décomposé et changé en peroxide par le grillage ; dans cette opération il se dégage du chlore qui n'entraîne pas avec lui de chlorure en quantité notable, lorsque la chaleur est convenablement ménagée. — Le chlorure de cobalt est facilement réduit par le gaz hydrogène. — Quand on chauffe de l'oxide de cobalt avec du sel ammoniac il se transforme promptement en chlorure. S'il y a excès de sel ammoniac le chlorure reste en combinaison, et se fond en un liquide d'un beau bleu. En chauffant au rouge, ce liquide bout en laissant dégager du sel ammoniac, puis il s'épaissit peu à peu, et il finit par se solidifier en se transformant en cobalt métallique pur, qui reste sous forme d'éponge d'un blanc d'argent et ductible. — Le chlorure de cobalt est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cobalt..... | 0,455 | — 100 | $Co\,Cl^2$. |
| Chlore..... | 0,545 | — 119.8 | |

*Brômure.* — Le *brômure de cobalt* est vert, fusible au rouge-blanc, très déliquescent ; sa solution est rose. — La chaleur en sépare l'eau sans le décomposer. — Il contient :

| | | |
|---|---|---|
| Cobalt... | 0,2738 | — 1 at |
| Brôme... | 0,7262 | — 2 |

*Fluorure.* — Le *fluorure* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide fluorique, et décomposé par l'eau b. en *oxifluorure* insoluble, etc.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure.* — Le cobalt fondu dans un creuset brasqué absorbe une petite proportion de carbone.

*Carbonates.* — On connaît deux carbonates de cobalt que l'on obtient, l'un en précipitant une dissolution de cobalt par un carbonate alcalin neutre, et l'autre en employant un sous-carbonate. — Ils sont tous les deux gélatineux, et solubles dans le carbonate d'ammoniaque et dans le muriate d'ammoniaque. Ils se dissolvent aussi en petite quantité dans les carbonates de potasse et de soude neutres ; mais ils se séparent presqu'en totalité de ces dissolutions par l'ébullition. Préparation. Caractères.

Le premier est d'un beau rose fleur de pêcher ; en se des-



Digitized by Google

séchant il devient pulvérulent et conserve sa couleur. Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de cobalt. | 0,615 | $CoC^2 + CoAq^3$. |
| Acide carbonique... | 0,175 | |
| Eau..... | 0,220 | |

Le second carbonate est d'un violet grisâtre, et sa couleur se fonce beaucoup par la dessiccation : il contient probablement moins d'acide carbonique que le premier.

Le *carbonate ammoniacal* abandonné à lui-même se décompose peu à peu, et laisse déposer du carbonate simple en petits cristaux.

*Oxalates.* — L'*oxalate* est d'un rose pâle, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique ; mais un peu soluble dans les acides forts. — Il se dissout aisément dans l'ammoniaque ; la liqueur est d'un rouge foncé ; elle ne se trouble à l'air qu'au bout d'un temps assez long, mais par l'évaporation lente elle fournit un dépôt d'oxalate double en cristaux aiguillés d'un beau rouge de grenat, un peu soluble dans l'eau froide, et plus encore dans l'eau bouillante.

*Acétate.* — L'*acétate* est incristallisable et déliquescent. Sa dissolution froide est couleur fleur de pêcher ; elle devient bleue lorsqu'on la chauffe. — On peut l'évaporer à siccité, à une chaleur modérée, sans altérer le sel.

### ARTICLE VII. — *Alliages.*

*Alliages.* — Le cobalt s'allie très bien avec le fer, le nickel, le cuivre, l'antimoine, le zinc, l'étain, etc. Il ne s'allie qu'imparfaitement avec le plomb et avec l'argent. (*Voy.* ce qui concerne ces divers métaux.)

## SECTION II.

### *Minéraux.*

*Minéraux.* — Les espèces dont se compose la famille cobalt sont :

| | |
|---|---|
| Minéraux oxigénés. . . | L'*oxide* ; |
| Minéraux sulfurés : . . | 1°. Le *sulfure*, |
| | 2°. Le *sulfate* ; |

Digitized by Google

Minéraux arséniés : . . { 1°. Les *arséniures*,
2°. L'*arsénio-sulfure* ou *cobalt gris*,
3°. L'*arséniate*;
4°. L'*arsénite*.

En outre le cobalt fait partie de presque tous les minéraux de nickel. Il se trouve aussi en très petite quantité dans un grand nombre de pierres météoriques et avec quelques oxides de manganèse.

Le cobalt appartient aux terrains anciens. Il accompagne souvent les minerais de cuivre et d'argent; mais il est peu abondant. Gisement.

1°. *Oxide.* — L'*oxide de cobalt* se trouve à la surface des minéraux de cobalt sulfuré ou arséniuré, et paraît être accidentel. — Il est d'un noir bleuâtre ou brun, en masse amorphe ou botrioïde; sa cassure est terreuse; il est terne et prend l'éclat gras par la raclure. — Sa p. s. est de 2,20. — Il est presque toujours mélangé d'oxide de fer et de manganèse.

On trouve de l'oxide de cobalt manganésifère sur la pente sud du Heidelberg à Rengersdorf, non loin de Garitz en Lusace, dans un banc de quarz qui traverse un schiste argileux. Ce minéral est composé, selon M. Gossel, de :

| | |
|---|---|
| Oxide de cobalt..... | 0,194 |
| Oxide de cuivre..... | 0,002 |
| Oxide de manganèse.... | 0,160 |
| Silice..... | 0,248 |
| Alumine..... | 0,204 |
| Eau..... | 0,170 |
| | 0,978 |

Il y a aussi un peu d'oxide de cobalt dans le minerai de manganèse de Pesillo. (*Voy.* p. 168.)

2°. *Sulfure.* — Le *sulfure de cobalt* est très rare : on ne l'a encore rencontré que dans les mines de Riddarhyttan en Suède et dans les mines de Musen (pays de Siegen). — Il est d'un gris d'acier pâle et éclatant, cristallisé confusément. Sa cassure est inégale et grenue. Il est demi dur, non attira- Caractères

Digitized by Google

ble à l'aimant. — Au chalumeau, dans le matras, il ne décrépite pas et ne laisse pas dégager de soufre ; dans le tube ouvert il donne de l'acide sulfureux et un peu d'acide sulfurique ; sur le charbon il fond après le grillage en une boule métallique dont il est difficile de séparer les dernières portions de soufre.

Voici le résultat de deux analyses qui ont été faites de ce minéral.

| | (1) | | (2) |
|---|---|---|---|
| Cobalt..... | 0,5335 | — | 0,4320 |
| Cuivre..... | 0,0097 | — | 0,1440 |
| Fer..... | 0,0230 | — | 0,0353 |
| Soufre..... | 0,4225 | — | 0,3850 |
| Gangue.... | ..... | — | 0,0033 |
| | 0,9887 | | 0,9996 |

1°. *Sulfure de cobalt de Musen.* (M. Vernekinck.)

2°. *Sulfure de cobalt de Riddarhyttan.* (M. Hisenger.)

Le sulfure contenu dans ces deux minerais est celui qui correspond au peroxide $\dot{\overset{\prime\prime\prime}{G}}o$ : dans le premier il est mêlé avec de la pyrite de fer et du cuivre pyriteux, et dans le second avec de la pyrite de fer et du sulfure de cuivre.

3°. *Arséniures.* — Il paraît certain qu'il existe dans la nature trois *arséniures* de cobalt différens contenant 1, 2 et 3 atomes d'arsenic pour 1 atome de cobalt, et que ces arséniures se trouvent mêlés entre eux, avec des arséniures et avec des arsénio-sulfures de fer et de nickel, et même avec de l'arsenic en excès. C'est ce qui résulte des analyses que nous allons rapporter.

Caractères. Ces minéraux sont d'un gris-blanc ou d'un gris pur, à cassure grenue ; ceux que l'on trouve cristallisés ont des formes qui dérivent du cube. — Au chalumeau, dans le matras, quelques espèces donnent de l'arsenic, d'autres n'en donnent pas ; dans le tube ouvert elles laissent toutes dégager beaucoup d'acide arsénieux.

Digitized by Google

| | Bieber. (1) | Bieber. (2) | (3) | Sauschwart. (4) | Riegelsdorf (5) | Piémont. (6) | Schneeberg. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cobalt. . . . | 0,127 | 0,096 | 0,280 | 0,139 | 0,203 | 0,096 | 0,050 |
| Nickel. . . . | ..... | ..... | ..... | 0,018 | ..... | 0,084 | 0,098 |
| Cuivre. . . . | ..... | ..... | ..... | 0,014 | ..... | ..... | ..... |
| Fer. . . . . | 0,125 | 0,097 | 0,063 | 0,117 | 0,034 | 0,056 | 0,042 |
| Arsenic. . . . | 0,500 | 0,685 | 0,657 | 0,703 | 0,742 | 0,728 | 0,810 |
| Soufre. . . . | ..... | 0,070 | ..... | 0,007 | 0,009 | 0,008 | ..... |
| Gangue. . . . | 0,250 | 0,052 | ..... | ..... | 0,002 | 0,012 | ..... |
| | 1,002 | 1,000 | 1,000 | 0,998 | 0,990 | 0,984 | 1,000 |

Composition.

(1) (2) *Cobalt arsenical de Bieber,* près de Hanau. (M. Laugier.) (1) Variété dite *grauer speiss cobalt;* d'un gris noirâtre. Elle contient moins de 2 atomes et plus de 1 atome d'arsenic pour 1 atome de cobalt et de fer. (2) Variété dite *weisser speiss cobalt;* d'un blanc d'étain tournant au rougeâtre, éclatant à l'intérieur, cristallisée en cubes ou en dodécaèdres, dure, aigre, à cassure inégale et grenue. Sa p. s. est de 7,379. Elle est mélangée de cobalt gris et de mispickel.

(3) *Cobalt arsenical d'une localité inconnue.* (M. John.) Il contient moins de 2 atomes, et plus de 1 atome d'arsenic pour 1 atome de fer, ainsi que les précédens. La formule $FeA^2+2CoA^2+2CoA$ représente sa composition. Il s'ensuivrait que l'on pourrait supposer qu'il renferme l'arséniure de cobalt $Co^2A^3$.

(4) *Cobalt arsenical de la mine de Sauschwart,* près de Schneeberg. (M. Hoffmann.) C'est le biarséniure (Co, Ni, Fe) $As^2$, mêlé de sulfure de cuivre et d'une petite quantité de protosulfure de fer.

(5) *Cobalt arsenical de Riegelsdorf* en Hesse (M. Stromeyer); cristallisé en octaèdre régulier. Il contient un peu plus d'arsenic qu'il n'en faudrait pour que le cobalt et le fer y fussent à l'état de biarséniure.

(6) *Cobalt arsenical du Piémont;* d'un gris clair, éclatant, confusément cristallisé, et enveloppé d'oxide de fer qu'on peut en séparer au moyen de l'acide muriatique.

Digitized by Google

C'est un arséniure triple qui contient un peu plus de 2 atomes d'arsenic pour 1 atome de cobalt, de nickel et de fer.

(7) *Cobalt arsenical de Schneeberg* en Saxe; d'un gris-blanc éclatant, présentant des indices de cristallisation en cubes et en dodécaèdres, à cassure grenue. Il contient un peu plus d'arsenic qu'il n'en faut pour amener les trois métaux qu'il renferme à l'état de triarséniures.

Caractères. 4°. *Arsénio-sulfure, cobalt gris.* — Le *Cobalt gris* ressemble au *cobalt arsenical* par ses caractères physiques; il en diffère en ce que le plus souvent sa cassure est lamelleuse. Il est d'un gris blond, plus éclatant à l'extérieur qu'à l'intérieur. — Il se trouve cristallisé en cubes, ou en octaèdres réguliers. — Sa p. s. est de 6,30 à 6,45. — Il est inattaquable par les acides sulfurique et muriatique. — Au chalumeau, dans le matras, il n'éprouve pas la moindre altération; dans le tube ouvert il se grille difficilement, dégage de l'acide sulfureux, et ne donne d'acide arsénieux qu'à un feu vif; sur le charbon il fume abondamment, et entre en fusion après quelque temps de grillage. — Lorsqu'on le chauffe très fortement dans un creuset brasqué, il s'en dégage beaucoup de sulfure d'arsenic, et il reste un sous-sulfure bien fondu, très dur, cassant, peu éclatant, et dont la p. s. est de 7,6.

Composition. Le cobalt gris pur serait composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cobalt.. | 0,3549 | |
| Arsenic.. | 0,4531 | $CoA^3 + Co\,S^4$ |
| Soufre.. | 0,1930 | |

ou de 1 atome de biarséniure et de 1 atome de bisulfure.

Le cobalt gris est l'espèce la plus riche et la plus recherchée pour les besoins des arts : il y en a des mines importantes en Suède. Il admet un grand nombre de mélanges, comme on va le voir par les analyses qui suivent.

Digitized by Google

| | Tunaberg. (1) | Tunaberg. (2) | Skuterud. (3) | Hakambo. (4) | Cornouailles. (5) | (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cobalt. . . . . | 0,390 | 0,326 | 0,331 | 0,185 | 0,213 | 0,144 |
| Nickel. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,104 |
| Cuivre. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,007 | ..... | ..... |
| Fer. . . . . | 0,020 | 0,062 | 0,032 | 0,163 | 0,152 | 0,099 |
| Arsenic. . . . . | 0,347 | 0,400 | 0,434 | 0,450 | 0,438 | 0,467 |
| Soufre. . . . . | 0,217 | 0,196 | 0,201 | 0,191 | 0,197 | 0,148 |
| Gangue. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,020 |
| | 0,974 | 0,984 | 0,998 | 0,996 | 1,000 | 0,982 |

Composition.

(1) *Cobalt gris de Tunaberg* en Suède; en cristaux cubo-octaèdres choisis.

(2) *Id.*; d'une teinte un peu jaunâtre : ils doivent cette couleur à des lamelles de pyrites de fer qui s'y trouvent interposées.

(3) *Cobalt gris de Skuterud* en Suède. (M. Stromeyer.)

(4) *Cobalt gris de Hakambo* en Suède. Il est mêlé de mispickel et associé à du cuivre pyriteux et à des pyrites de fer. On voit souvent dans la masse des cristaux de cobalt gris pur.

(5) *Cobalt gris de Cornouailles*. Il est disséminé en petits amas grenus dans du quarz : il se trouve dans les mines de cuivre. Il se compose d'à peu près 3 atomes de cobalt gris et 2 atomes de mispickel.

(6) *Cobalt gris d'une localité inconnue* conservé dans la collection de l'École des Mines. Ce minéral est remarquable par la grande proportion de nickel qu'il renferme : ce doit être un mélange de cobalt gris, de mispickel et de kupfernickel.

5°. *Sulfate*. — Cette espèce est rare, et ne se trouve qu'à la surface de quelques morceaux de cobalt gris. Elle est stalactiforme, d'un rouge rosé mat, opaque, à cassure terreuse, très tendre. Elle est soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une saveur styptique et astringente. M. Kopp a trouvé dans le sulfate que l'on rencontre à Bieber près de Hanau : Caractères.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de cobalt. | 0,387 | — | 0,651 |
| Acide sulfurique.... | 0,198 | — | 0,349 |
| Eau..... | 0,415 | — | ..... |
| | 1,000 | | 1,000 |

il contient deux fois autant de base que le sel neutre.

Le sulfate de cobalt est souvent mêlé d'arséniate avec excès d'acide arsénique.

6°. *Arséniate.* — L'*arséniate de cobalt* provient, comme le sulfate, de la décomposition des arséniures et du cobalt gris, et il en est souvent mélangé. — Il est d'un rouge de sang ou d'un rose fleur de pêcher, tendre, léger; il a l'éclat nacré. On le trouve tantôt en aiguilles formées de prismes quadrangulaires ou de pyramides hexagonales aiguës, tantôt amorphe. — Au chalumeau, dans le matras, il donne de l'eau pure et se fonce en couleur; sur le charbon il répand d'abondantes fumées arsenicales, et il se réduit en arséniure. — Bucholz a trouvé l'arséniate de Schneeberg composé de :

Caractères.

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de cobalt. | 0,392 | 1,000 |
| Acide arsénique.... | 0,379 | |
| Eau..... | 0,229 | |

Sa formule paraît être $Co^3 As^5 + bAq$.

7°. *Arsénite.* — L'*Arsénite* ressemble beaucoup à l'arséniate; mais il est plus rare. Il en diffère en ce qu'il donne dans le matras une grande quantité d'acide arsénieux.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les *produits d'arts* relatifs au cobalt sont : 1°. l'*oxide* préparé pour colorer les émaux, 2°. le *smalt* ou *azur*, 3°. les *minerais fondus*, 4°. les *minerais grillés*, 5°. et quelques *mattes* ou *speiss* provenant du travail des minerais de plomb ou de cuivre.

1°. *Oxide.* — L'*oxide*, tel qu'on le trouve dans le commerce, est pulvérulent et noir : c'est en grande partie de l'hydrate de peroxide qui contient quelquefois du nickel et de l'acide arsénique. Deux échantillons provenant de la ma-

Composition.

Digitized by Google

nufacture de Sèvres ont donné à l'analyse :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de cobalt.. | 0,760 — | 0,696 |
| Eau et oxigène..... | 0,110 — | 0,238 |
| Protoxide de nickel.. | ..... — | 0,006 |
| Acide arsénique. .... | 0,130 — | ..... |
| Silice glatineuse..... | ..... — | 0,060 |
| | 1,000 | 1,000 |

La silice provient de la potasse dont on fait souvent usage dans la préparation de l'oxide.

2°. *Smalt* ou *azur*. — Le *smalt* est un verre bleu que l'on prépare avec du minerai de cobalt grillé, du sable quarzeux et de la potasse. L'*azur* est du safre réduit à l'état de poudre impalpable. On y fait entrer des proportions d'oxide très variables selon l'intensité de la couleur qu'on veut obtenir. On a trouvé dans un échantillon d'azur de première qualité : Composition.

| | |
|---|---|
| Protoxide de cobalt.. | 0,147 |
| Oxide de fer..... | 0,042 |
| Oxide de plomb..... | 0,047 |
| Alumine..... | 0,050 |
| Potasse..... | 0,141 |
| Silice..... ..... | 0,548 |
| | 0,975 |

Il renferme souvent du nickel et de l'arsenic, et quelquefois du bismuth.

3° *Minerais fondus*. — Le cobalt gris perd 0,25 à 0,30, et jusqu'à 0,40 de son poids de sulfure d'arsenic, lorsqu'on le fait fondre à une haute température. Du minerai de Tunaberg, chauffé dans un creuset brasqué, à 150° a été trouvé composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cobalt.. | 0,481 — | 0,565 |
| Fer..... | 0,073 — | 0,050 |
| Cuivre.. | trace — | trace |
| Arsenic.. | 0,319 — | 0,330 |
| Soufre.. | 0,112 — | 0,055 |
| | 0,985 | 1,000 |

4° *Minerais grillés*. — Dans le grillage des minerais de

Digitized by Google

cobalt, le soufre se dégage presqu'en totalité; mais il se forme une grande quantité d'acide arsénique qui reste dans la matière grillée. Un échantillon de cobalt gris grillé en petit a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de cobalt... | 0,601 | 0,995 |
| Acide arsénique.... | 0,322 | |
| Oxide de fer..... | 0,046 | |
| Minerai non grillé.. | 0,026 | |

Le minerai de Tunaberg non fondu perd le tiers de son poids par le grillage.

5°. *Mattes* et *speiss cobaltiques*. (Voy. *Nickel, Plomb* et *Cuivre*.)

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essai.* — Le cobalt se comporte absolument comme le fer dans les opérations de la *voie sèche,* et l'on peut essayer toutes les combinaisons dans lesquelles il se trouve à l'état d'oxide, uni à des silicates ou à des borates, absolument de la même manière que les minerais de fer; mais comme il est presque toujours associé avec de l'arsenic et du soufre, et qu'il est impossible d'en séparer ces substances avec exactitude autrement que par la *voie humide,* il est rare qu'il y ait possibilité de faire l'essai rigoureux d'un minerai de cobalt par la *voie sèche.*

*Préparations.* — Les seuls minerais de cobalt qui se trouvent assez abondamment pour que l'on puisse en tirer parti dans les arts, sont les arséniures et l'arsénio-sulfure : comme ces minerais ont une très grande valeur, on les traite souvent dans les fabriques par la *voie humide*. Nous croyons utile de faire connaître ici les moyens de préparer, 1°. le *cobalt métallique pur*, 2°. l'*oxide pur* ou simplement propre à être employé dans la fabrication des émaux, 3°. le *sulfure pur*, 4°. l'*arséniure* pur, et 5° des *verres bleus* plus ou moins beaux.

*Préparation du métal.* — Cette préparation ne présente aucune difficulté quand on a de l'oxide pur. On place cet oxide dans un creuset brasqué après l'avoir mêlé avec

Digitized by Google

environ le cinquième de son poids de verre terreux fusible : et l'on chauffe un peu plus long-temps que pour un essai de fer. On obtient le cobalt en culot, et le verre, qui n'a été employé que pour faciliter la réunion des grenailles, ne retient pas la plus petite trace d'oxide; mais le métal contient un peu de carbone en combinaison : si l'on voulait l'avoir absolument pur, il faudrait le réduire par cémentation à la chaleur rouge, ou mieux en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène; mais alors il serait à l'état pulvérulent.

*Préparation de l'oxide.* — 1°. Dans les manufactures de porcelaine on prépare l'*oxide de cobalt* qui sert à faire les bleus de la manière suivante. On dissout le minerai cru dans l'eau régale, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, et l'on reprend par l'eau; il se sépare ainsi beaucoup d'arséniate de fer qui reste avec la gangue. On verse du carbonate de potasse ou du carbonate de soude, peu à peu et par petites quantités à la fois, dans la liqueur et jusqu'à ce que le précipité qui se forme à chaque addition commence à paraître rose : alors tous le fer est séparé; on filtre, on ajoute du carbonate alcalin en excès, on recueille le précipité, on le lave et on le fait sécher à l'air. La nature de ce précipité varie : il contient une assez grande proportion d'acide arsénique quand le minerai que l'on emploie est très pur, et au contraire c'est de l'oxide de cobalt presque pur lorsque le minerai est très ferrugineux. Procédé manufacturier.

2°. Pour avoir de l'oxide absolument pur on peut suivre plusieurs procédés. Le meilleur et le plus simple consiste à griller de l'arséniure de cobalt pur, en y ajoutant de temps à autre une petite quantité de poussier de charbon, afin d'en expulser la plus grande proportion possible d'arsenic; puis à dissoudre la matière grillée dans l'acide nitrique du commerce en y ajoutant environ 0,10 de fer en limailles; à évaporer la dissolution tout-à-fait à siccité, à une chaleur modérée, et à reprendre par l'eau; il reste une grande quantité d'arséniate de fer qui ne se redissout pas; mais la liqueur en contient encore : pour le séparer on y verse peu à peu du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité commence à devenir rose, et l'on filtre. Si les dernières por- Grillage et fer.

Digitized by Google

tions du précipité sont rouge d'hydrate de fer, on est assuré qu'il ne reste plus d'arsenic dans la liqueur. Dans le cas contraire il faudrait y ajouter une nouvelle dose de fer dissous dans l'acide nitrique et amené au *maximum* d'oxidation, et précipiter par le carbonate d'ammoniaque. Si l'on avait lieu de soupçonner la présence de l'acide sulfurique, qui pourrait provenir soit de l'acide nitrique, soit de l'arséniure mal purifié, il faudrait verser dans la dissolution quelques gouttes de nitrate de plomb, filtrer, et faire passer ensuite dans la liqueur de l'hydrogène sulfuré, pour précipiter l'excès de plomb, et une petite quantité de cuivre qui peut aussi s'y trouver. Enfin l'on évapore à sec, et en calcinant le résidu peu à peu et avec précaution jusqu'à la chaleur blanche il reste de l'oxide de cobalt parfaitement pur. Ce procédé a l'avantage de dispenser des lavages, et de permettre par conséquent d'opérer sur de grandes masses sans embarras. On peut l'appliquer avec plus de facilité encore au sulfure grillé, puisque dans ce cas l'addition du fer est inutile, et qu'il suffit de verser dans la dissolution nitrique, du nitrate de plomb, et d'y faire passer ensuite de l'hydrogène sulfuré.

Nitre. 3°. Si l'on voulait éviter de faire un grillage il faudrait fondre dans un creuset de terre l'arséniure pulvérisé avec environ 1 $\frac{1}{2}$ p. de nitre et 1 p. de carbonate de potasse ou de soude anhydre. Il y a déflagration lumineuse avec bouillonnement, mais sans boursouflement, et en donnant un coup de feu la matière se fond en masse pâteuse, d'un gris-noir mat à l'intérieur et d'un bleu superbe à la surface et au contact du creuset; on la broie, on la délaie dans l'eau ch., et le résidu est de l'oxide de cobalt à peu près pur et très propre à être employé dans les manufactures de porcelaine; mais si l'on voulait l'avoir absolument pur il faudrait le dissoudre dans l'acide nitrique et le traiter comme du minerai grillé.

Quand le minerai contient du nickel, et que l'on veut préparer en grand de l'oxide qui contienne le moins possible de ce métal, il faut fondre le minerai avec une proportion de nitre et de carbonate de soude telle qu'il reste 0,12 à 0,15 de matière métallique non attaquée : le nickel, moins

Digitized by Google

oxidable que le cobalt, se concentre dans cette matière, et la scorie n'en renferme presque pas.

Dans tous les traitemens des minerais de cobalt par le nitre il convient de fondre préalablement ces minerais à une haute température, par exemple dans des fours à porcelaine, parce que l'on se débarrasse par là d'une grande quantité d'arsenic et de soufre, et qu'il en résulte une grande économie dans l'emploi du nitre. Moyen d'économie.

M. Liebig a donné les deux méthodes suivantes, au moyen desquelles on obtient avec le minerai de cobalt ordinaire, de l'oxide exempt d'arsenic et de fer.

4°. On grille le minerai avec beaucoup de soin; on en introduit ensuite 1 p. par petites portions dans un creuset de fer qui contient 3 p. de sulfate acide de potasse en fusion : le mélange est d'abord assez fluide; mais il s'épaissit peu à peu en pâte de consistance ferme. Quand il est parvenu à cet état, on augmente graduellement la chaleur jusqu'au rouge, et on la maintient à ce degré jusqu'à ce que la masse, qui doit être en fusion parfaite, ne laisse plus dégager de vapeurs blanches. On coule la matière fondue, on la broie, on la délaie dans l'eau et l'on filtre; la liqueur ne contient que du sulfate neutre de potasse et de cobalt, sans fer, ni arsenic ni nickel, parce que le sulfate de cobalt résiste à la chaleur rouge, tandis que ceux de fer et de nickel se décomposent; mais il faut pour obtenir ce résultat chauffer assez longtemps pour que la masse saline devienne absolument neutre. On précipite le cobalt contenu dans la dissolution par un carbonate alcalin. Quant au résidu insoluble, il contient en général de l'arséniate de cobalt, et il faut le retraiter. On évite ce second traitement en ajoutant au mélange de minerai de cobalt et de sulfate acide de potasse une certaine quantité de sulfate de fer calciné au rouge, et mêlé d'un dixième de son poids de nitre : alors l'arsenic se combine avec le peroxide de fer, et le résidu, ne contenant qu'une trace de cobalt, n'a plus aucune valeur. sulfate acide de potasse.

5° L'opération réussit de même en chauffant dans des creusets de terre 1 p. de minerai grillé avec 2 p. de sulfate acide de potasse, et 1 p. d'alun potassique : dans ce cas, c'est Alun.

Digitized by Google

l'alumine qui retient l'acide arsénique; et s'il reste une petite portion de cette terre dans la dissolution, on la précipite aisément avant le cobalt par les carbonates alcalins, tandis que lorsque l'on emploie le fer, il peut arriver que la dissolution renferme une certaine quantité de ce métal à l'état de protoxide, et alors l'on n'a aucun moyen simple de le séparer du cobalt.

Spath fluor. 6°. On mêle le minerai grillé avec $\frac{1}{4}$ p. de spath fluor et 3 à 3 $\frac{1}{2}$ p. d'acide sulfurique dans une chaudière de plomb, on chauffe doucement, et l'on remue continuellement. Il s'en dégage des vapeurs abondantes de fluorure d'arsenic qu'il est fort dangereux de respirer; et l'on doit à cause de cela opérer sous une cheminée à fort courant d'air. On retire la matière de la chaudière et on la calcine peu à peu dans un four à réverbère jusqu'à la chaleur rouge pour en chasser l'excès d'acide; on délaie dans l'eau, on rapproche pour séparer le sulfate de chaux, et l'on précipite l'oxide de cobalt par un carbonate alcalin. On peut aussi dissoudre le minerai grillé dans de l'acide sulfurique auquel on ajoute un cinquième de nitre qui détermine la suroxidation du fer, y mêler ensuite le spath fluor, etc.

*Préparation du sulfure.* — Pour préparer le *sulfure de cobalt* on fond dans un creuset de terre 1 p. de minerai bien pulvérisé avec $\frac{1}{8}$ de carbonate de soude anhydre et $\frac{1}{8}$ de fleur de soufre. Si l'on ajoute au carbonate de soude le cinquième de son poids de charbon le mélange est beaucoup plus sulfurant, parce qu'il ne se forme pas de sulfate; mais cela n'est pas nécessaire. A la chaleur blanche la matière devient liquide comme de l'eau : on la coule. Refroidie, elle est grise et matte, et renferme du sulfure de cobalt disséminé sous forme de paillettes bronzées, brillantes; mais ce sulfure ne se sépare pas en culot. On concasse la matière, on la délaie dans une grande quantité d'eau, et on la lave par décantation. Les liqueurs sont d'un vert foncé. Elles contiennent en dissolution du sulfure d'arsenic, un peu de sulfure de fer, et une trace insignifiante de cobalt; on les rejette. Le résidu a l'aspect d'une boue noire mêlée de paillettes métalliques; elle se compose de

Digitized by Google

sulfure de cobalt retenant encore de l'arsenic et de sulfure du fer. En traitant cette matière par l'acide muriatique la partie boueuse, qui se compose principalement de sulfure de fer, se dissout, mais les paillettes sont inattaquables. Après les avoir lavées et fait sécher on les fond une seconde fois avec moitié de leur poids de carbonate de soude et de soufre, et ordinairement l'on en sépare ainsi tout l'arsenic. S'il en restait encore il faudrait recommencer la même opération une troisième fois. Après qu'elles ont été bien lavées avec de l'acide muriatique, ces petites paillettes ne contiennent ni fer ni arsenic. Mais comme elles peuvent être mêlées de matières argileuses, etc., pour avoir le sulfure absolument pur il faut les chauffer dans un creuset de terre avec un peu de borax : elles se fondent à la chaleur blanche, et les matières étrangères forment avec le borax une scorie que l'on détache aisément du culot. Les dissolutions muriatiques renferment du fer et du cobalt absolument exempts d'arsenic. Il est donc facile d'en extraire le cobalt à l'état de pureté si l'on ne veut rien négliger.

Si au lieu de chauffer le mélange de minerai de cobalt, de carbonate de soude et de soufre, à la simple chaleur blanche, on le fondait dans un creuset brasqué, à 150°, on obtiendrait un culot d'arsénio-sulfure semblable pour l'aspect au cobalt gris, mais ne contenant pas la plus petite trace de fer, et une scorie compacte, noire, opaque, à cassure unie, renfermant en combinaison du sulfure d'arsenic, du sulfure de fer et du sulfure de cobalt : en lavant cette scorie à grande eau et traitant le dépôt par de l'acide muriatique à froid, tout le fer se dissout, et le sulfure de cobalt reste à peu près pur. On peut donc avoir par ce moyen de l'arsénio-sulfure sans fer et très riche en cobalt. Remarque.

*Préparation de l'arséniure.* — 1°. Les minerais de cobalt très ferrugineux renferment le fer quelquefois à l'état de mispickel, et le plus souvent à l'état de pyrites; ils contiennent donc toujours beaucoup de soufre. Cette circonstance fait qu'on peut en séparer le fer avec la plus grande facilité en les fondant avec une simple addition de carbonate de soude. Le mieux est de se servir d'un creuset brasqué, et Carbonates alcalins.



Digitized by Google

il convient de chauffer très fortement. Le minerai le plus impur d'Hakambo par exemple, traité de cette manière avec ½ p. de carbonate de soude, donne 0,40 d'arséniure de cobalt, contenant un peu de fer et peut-être un peu de soufre, et une matte compacte, cristalline, bronzée, composée de sulfure de fer et de sulfure de sodium, et ne contenant que très peu de cobalt. Pour chaque espèce de minerai il faudrait rechercher par tâtonnement la proportion convenable de fondant à employer pour séparer la plus grande partie du fer, en ne faisant passer dans les scories que la plus petite quantité possible de cobalt. Au lieu d'opérer dans un creuset brasqué avec du carbonate de soude, on peut se servir d'un creuset nu en employant le flux noir ou du carbonate de soude mêlé de 0,10 à 0,12 de charbon.

Remarque. Dans le traitement des minerais de cobalt par les carbonates alcalins, le cuivre, qui s'y trouve presque toujours accidentellement en petite quantité, passe pour la plus grande partie dans les scories. Cet effet résulte de la grande affinité qui existe entre son sulfure et le sulfure de fer.

Purification. Pour enlever à l'arséniure de cobalt, préparé commen ous venons de le dire, la plus grande partie du fer qu'il retient encore, il faut le pulvériser et le fondre avec 0,10 de nitre, et 0,10 de carbonate de soude. On recueille le nouvel arséniure, qui pèse environ 0,85; on délaie la scorie dans l'eau, on dissout le résidu dans l'eau régale, et l'on sépare le cobalt d'avec le fer dans la dissolution par les moyens ordinaires.

Nitre et verre. 2°. En fondant à 150°, avec une certaine quantité de nitre et de verre ou du feld-spath qui sert à faire la couverte de la porcelaine, du minerai de cobalt dans son état naturel; ou, ce qui vaut mieux, après l'avoir préalablement soumis à une très haute température, on obtient un verre noir plus ou moins bleuâtre qui contient beaucoup de fer, et un arséniure de cobalt qui renferme au contraire beaucoup moins de fer que le minerai. En fondant de nouveau cet arséniure de la même manière l'on a un verre d'un bleu plus ou moins pur et un second arséniure presque pur; mais il paraît impossible d'en séparer les dernières traces de fer par ce moyen.

Digitized by Google

Dans un essai fait avec

| | |
|---|---|
| 4g | de minerai de Tunaberg fondu |
| 2 | d'arséniure de fer fondu |
| 2 | de nitre |
| 12 | de feld-spath de Sèvres |
| 20 | |

on a eu un verre d'un vert foncé, un peu brun et bleuâtre dans quelques portions seulement, et un culot d'arséniure du poids de 3g,2, et qui ne contenait que très peu de fer.

Dans un autre essai fait avec

| | |
|---|---|
| 10g | de minerai de Tunaberg fondu |
| 1,5 | de nitre |
| 12,0 | de feld-spath |
| 23,5 | |

on a eu un verre d'un bleu foncé et presque opaque, et un culot d'arséniure de cobalt du poids de 7g,8, et contenant beaucoup moins de fer que le minerai.

3°. Au lieu de nitre on peut employer comme matière oxidante une certaine proportion de minerai grillé, et le résultat est le même. Minerai grillé.

| | |
|---|---|
| 12g | minerai de Tunaberg fondu |
| 6 | même minerai grillé |
| 40 | verre blanc |
| 58 | |

donnent un verre semblable au précédent et un arséniure de cobalt peu ferreux, pesant environ 10g.

4°. On parvient à séparer tout le fer des minerais de cobalt à l'aide du nitrate de plomb ou de la litharge; mais l'arséniure que l'on obtient par ce moyen se trouve combiné avec une grande proportion de sulfure de plomb. Voici un exemple de ce qui se passe avec le nitrate de plomb. Nitrate de plomb.

| | |
|---|---|
| 100g | de cobalt gris, très mélangé de mispickel |
| 100 | de nitrate de plomb |
| 200 | |

chauffés graduellement jusqu'à une très forte chaleur blanche, se sont fondus avec un abondant dégagement de gaz



Digitized by Google

nitreux et de vapeurs arsenicales, et l'on a eu une scorie compacte, noire, opaque, très magnétique, qui contenait beaucoup de fer et une quantité insignifiante de cobalt, et en outre un culot métallique grenu ou lamellaire comme de la galène, mais d'un gris plus blanc et pesant 80g.

Ces 80g chauffés comme ci-dessus avec
80 de nitrate de plomb
160

ont donné une scorie semblable à la précédente et un culot d'arsénio-sulfure plombeux pesant 30g. On a reconnu que ce culot se composait de 0,35 de sulfure de plomb et 0,65 d'arséniure de cobalt sans la moindre trace de fer. Quant à la scorie elle renfermait du fer et beaucoup de cobalt; mais en la fondant avec du flux noir et du borax elle a donné une nouvelle scorie d'un bleu grisâtre, à rejeter, et un culot métallique demi ductile qui contenait environ 0,65 de plomb, de l'arséniure de cobalt sans la moindre trace de fer et une très petite quantité de soufre. Ainsi par ce procédé on peut séparer complètement le fer d'un minerai de cobalt sans perdre une quantité notable de ce dernier métal.

Sulfate de plomb.

5°. Le sulfate de plomb substitué au nitrate sépare également le fer du cobalt; mais les culots contiennent une plus grande proportion de plomb. Le minerai de Hakambo fondu avec 2 p. de sulfate de plomb produit un culot métallique qui pèse 1,2, et qui se compose de plomb, de cobalt, de cuivre, d'arsenic et de soufre, sans trace de fer.

*Préparation des verres bleus.* — Dans les manufactures de porcelaine on prépare les *verres bleus* avec de l'oxide de cobalt obtenu par la *voie humide*. Cet oxide tantôt contient et tantôt ne contient pas d'acide arsénique et d'oxide de nickel. On ignore quel rôle jouent ces deux substances dans la coloration : il paraît qu'en général elles ne nuisent pas. On pourrait substituer avec avantage à l'oxide préparé par la *voie humide*, du sulfure ou de l'arséniure grillés le plus complètement possible : la portion non grillée se séparerait et formerait au fond du creuset

Digitized by Google

un culot métallique qui contiendrait la plus grande partie du nickel et du cuivre.

Nous avons vu qu'en fondant avec des substances vitreuses du minerai ferrugineux cru, mêlé avec du nitre ou avec une certaine proportion du même minerai grillé, on obtenait successivement des verres verts très ferrugineux, des verres noirs bleuâtres qui sont moins ferrugineux, et des verres d'un beau bleu qui le sont très peu. Il est probable que c'est à peu près là le procédé que l'on suit dans les fabriques de safre et d'azur. Quand on opère avec toute la perfection possible, on fait passer dans le verre tout le cobalt que renferme le minerai, et le dernier speiss qui reste au fond des pots est de l'arsénio-sulfure de nickel presque pur.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XVIII.

## DU NICKEL.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. Le *Nickel* a été découvert en 1751, par Cronstedt. Ce métal a beaucoup de rapport avec le cobalt; il l'accompagne souvent dans les minéraux.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le *nickel* préparé en réduisant l'oxide par le gaz hydrogène, ou en chauffant cet oxide à la chaleur blanche, dans un creuset brasqué, ou en calcinant l'oxalate en vase clos, ou enfin en chauffant son oxide avec du sel ammoniac, est pulvérulent ou légèrement aggloméré, poreux et d'un gris-blanc mat; mais il prend une belle couleur blanche et un grand éclat sous le frottement du brunissoir, et il s'aplatit très sensiblement sous le marteau en s'égrenant, ce qui prouve qu'il est malléable. — Il ne se fond pas au chalumeau.

Le nickel que l'on obtient en chauffant l'oxide dans un creuset brasqué, à une très haute température, est en culot compacte et fondu; mais alors il contient, comme la fonte de fer, une petite quantité de carbone en combinaison. Dans cet état il est d'un blanc-gris, à peu près comme le platine, demi ductile comme la fonte douce; sa cassure est crochue : en le travaillant avec précaution à chaud, on peut le forger et le réduire en lames; il prend alors la structure fibreuse. Il a à peu près la dureté du fer; il reçoit aisément le poli, et il est doué alors d'un grand éclat. Il n'a ni saveur ni odeur. — Sa p. s. est de 8,402 lorsqu'il a été fondu, et de 8,882 lorsqu'il a été écroui. — Il est attirable

Digitized by Google

à l'aimant, mais moins que le fer, dans le rapport de 2 ou 3 à 8 ou 9, selon Wollaston; il peut acquérir la polarité.—Dans un creuset brasqué il est un peu plus difficile à fondre que le fer; mais il est beaucoup plus fusible que le manganèse.—Il est fixe.—Il y a deux oxides de nickel : on ne connait pas d'oxide intermédiaire résultant de la combinaison des deux autres, et analogue à l'oxide intermédiaire de cobalt. Fusibilité.

Le nickel ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; au rouge il s'oxide, mais lentement et incomplètement. — Il décompose l'eau à le chaleur rouge, mais beaucoup moins rapidement que le fer. Il décompose aussi ce liquide à l'aide de la chaleur, par l'intermédiaire des acides sulfurique, muriatique et phosphorique; cependant l'action de ces acides est très faible. — L'acide nitrique l'attaque facilement, le convertit en protoxide et le dissout. — L'eau régale le dissout aussi très aisément. Les acides végétaux ne l'attaquent que lentement, et seulement lorsqu'il y a contact d'air. — Il est oxidé par le nitre et par le chlorate de potasse. — Il précipite de leurs dissolutions, en s'occidant, l'argent, le mercure, le cuivre, etc. — Il peut se combiner avec le carbone à une certaine température. — Il se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. — Chauffé dans le chlore gazeux, il ne s'enflamme pas; mais il absorbe lentement ce gaz et se convertit peu à peu en protochlorure. L'hydro-chlorate d'ammoniaque le change aussi en chlorure à la chaleur sombre. — Il peut s'allier avec un grand nombre de métaux, et il peut produire beaucoup d'alliages ductiles. Air. Eau. Acides. Sels. Gazolites. Métaux.

Son atome pèse 369,675 Ni.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1er. — Oxides.

Les *oxides de nickel* sont très facilement réduits par l'hydrogène, le carbone, le soufre, le phosphore et l'arsenic. Le charbon réduit les oxides de nickel par cémentation, à une température suffisamment élevée, lors même qu'ils sont engagés en combinaison dans des sili- Réductifs.

Digitized by Google

cates ou dans des borates. Le chlore liquide convertit le protoxide en protochlorure et en hydrate de peroxide; et employé en excès il dissout ce dernier. — Au chalumeau, sur le charbon, avec la soude, ils se réduisent sans se fondre; avec le borax ils fondent facilement et donnent des verres transparens, d'un jaune olivâtre ou d'un jaune de miel s'il y a peu d'oxide, et d'un rouge-hyacinthe ou d'un rouge sombre s'il y en a beaucoup; au feu de réduction la couleur disparaît et est remplacée par une teinte grise due au nickel métallique; avec le sel de phosphore ils donnent des verres de même couleur qu'avec le borax, mais beaucoup plus pâle : ces verres n'éprouvent aucun changement au feu de réduction; mais l'étain métallique les décolore au bout d'un certain temps, en réduisant le nickel. — Selon M. Harkort, l'oxide de nickel colore en bleu-pourpre les verres qui contiennent de la potasse, en brun ceux qui contiennent de la soude, et en brun-rouge ceux qui contiennent de la lithine. — M. Engelhart a remarqué qu'il colore en général les verres en hyacinthe voisin du bleu, et qu'il donne au bleu de cobalt une teinte pourpre très agréable.

Flux.

Caractères.

1°. — Le *protoxide* est d'un beau vert tirant quelquefois sur le vert-olive, infusible à la température des fourneaux de calcination. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air jusqu'à la chaleur rouge, il noircit et se transforme en peroxide; mais lorsque après l'avoir chauffé fortement on le laisse se refroidir à l'air, il n'absorbe pas d'oxigène comme le protoxide de cobalt. — L'hydrogène sulfuré gazeux le transforme en sulfure à la chaleur rouge. — Il se dissout aisément dans les acides forts et dans un grand nombre d'acides végétaux. — Il est insoluble dans les alcalis fixes; mais il peut former avec ces substances et avec toutes les bases des combinaisons dont il est très difficile de l'extraire à l'état de pureté, et dans lesquelles il joue le rôle d'acide. L'ammoniaque le dissout, mais difficilement, et seulement en petite quantité.

L'*hydrate* est d'un très beau vert-pomme pâle, gélatineux et très léger. On peut l'obtenir cristallisé en dé-

Digitized by Google

composant une dissolution de carbonate ammoniacal par l'ébullition. Il ne se suroxide pas à l'air. La chaleur le change aisément en protoxide. Il se combine avec tous les acides. L'ammoniaque le dissout.

Le protoxide de nickel est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nickel... | 0,7871 — | 100 | $\dot{N}i$ |
| Oxigène.. | 0,2129 — | 27,05 | |

Dans l'hydrate l'eau contient autant d'oxigène que l'oxide.

Le meilleur moyen de préparer l'oxide consiste à calciner le nitrate à la chaleur blanche. Préparation.

2°. Le *peroxide* est noir ainsi que son hydrate. — On peut le chauffer au rouge sans le décomposer; mais la chaleur blanche le change en protoxide. — Il se dissout dans tous les acides, même dans les acides végétaux, avec dégagement d'oxigène ou d'acide carbonique, et dans l'acide muriatique avec dégagement de chlore, et il est ramené à l'état de protoxide. — L'ammoniaque le ramène au même état avec dégagement de gaz azote, et le dissout. — Il contient une fois et demie autant d'oxigène que le protoxide, ou Caracteres. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nickel... | 0,7114 — | 100 | $\dddot{N}i$ |
| Oxigène.. | 0,2886 — | 40,58 | |

Il perd 0,0962 d'oxigène en se changeant en protoxide.

On l'obtient, 1°. en chauffant le protoxide à l'air au rouge-cerise; 2°. en calcinant le nitrate à une chaleur très ménagée. — On a l'hydrate, 1°. en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'hydrate de protoxide en suspension; 2°. en traitant le même hydrate par un chlorure d'oxide; 3°. ou en précipitant une dissolution de nickel par un chlorite.— On le purifie en le traitant par une petite quantité d'acide qui dissout le protoxide qu'il pourrait retenir. Préparation.

§ 2. — Sels.

*Sels simples.* — Tous les *sels de nickel* sont à base de protoxide. Ceux qui sont solubles sont d'un très beau vert. Les sels insolubles qui contiennent de l'eau de cristallisation ont la même couleur; mais les sels anhydres sont jaunes ou de

Digitized by Google

couleur fauve. — Leur saveur est d'abord sucrée et astringente, puis âcre et métallique. Les sels solubles ont tous la réaction acide. — Les alcalis fixes caustiques précipitent complètement les dissolutions de nickel à froid, même les liqueurs ammoniacales. — Les carbonates de potasse et de soude forment dans les dissolutions de nickel des précipités blancs verdâtres de carbonate de nickel; la précipitation n'est jamais absolument complète, lors même que l'on fait bouillir. — Le carbonate d'ammoniaque y forme des précipités semblables, solubles dans un excès de précipitant; et la liqueur devient d'un bleu verdâtre. — Elles sont précipitées par le carbonate de chaux et le carbonate de baryte; mais elles ne le sont pas par le carbonate de magnésie. — Les phosphates et les arséniates alcalins précipitent des dissolutions de nickel des phosphates et des arséniates d'un vert pâle. — Elles ne sont précipitées ni par les succinates ni par les benzoates. — Le prussiate de potasse jaune les précipite en blanc laiteux verdâtre, et le prussiate rouge en jaune verdâtre; ces précipités sont insolubles dans l'acide muriatique. — L'acide oxalique et les oxalates y forment des précipités verdâtres, et les décolorent presque complètement à la longue. — Lorsque ces dissolutions sont suffisamment acides elles ne sont point troublées par l'hydrogène sulfuré; mais les hydro-sulfates y forment des précipités noirs de sulfure. — Le nickel ne peut être précipité à l'état métallique par aucun métal. — L'addition de l'acide tartrique empêche la précipitation du nickel par les alcalis, mais non par les hydro-sulfates et par les prussiates.

*Sels doubles.* — Les sels de nickel ont une grande tendance à se combiner avec les sels alcalins, et particulièrement avec les sels ammoniacaux. — Les sels doubles sont de couleur verte. — Lorsqu'on traite un sel neutre ou un sous-sel de nickel par l'ammoniaque en excès, il se dissout, et la liqueur est d'un bleu violacé, parce qu'elle contient un mélange de sel double et de nickolate d'ammoniaque. En laissant la liqueur à l'air, ou en la faisant bouillir, le nickolate se décompose, l'oxide de nickel se précipite, et il ne reste en dissolution que le sel double. — Lorsqu'on mêle à une

Digitized by Google

dissolution de nickel une suffisante quantité d'un sel ammoniacal, elle n'est pas troublée par l'ammoniaque ; mais la potasse caustique en précipite tout l'oxide de nickel, même à froid lorsqu'on l'emploie en grand excès.

*Nickolates.* — Le *nickolate* de potasse est mi-gélatineux, blanc verdâtre, insoluble dans l'ammoniaque. L'eau bouillante, employée en grande quantité, le décompose en lui enlevant toute la potasse.

On ne peut décomposer les *nickolates de baryte*, de *strontiane* et de *chaux* qu'en les dissolvant dans un acide, et précipitant les terres par le carbonate ou le sulfate d'ammoniaque, qui forment des sels doubles avec l'oxide de nickel.

Pour décomposer le *nickolate de magnésie* il faut avoir recours à un hydro-sulfate alcalin.

Le *nickolate d'ammoniaque* est d'un bleu de ciel. Le nickel est précipité de sa dissolution par la potasse, la baryte et la strontiane. — Quand on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'oxide de nickel qui contient une autre base, une portion de l'oxide reste insoluble combinée avec cette base.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés et séléniés.*

*Sulfure.* — On connaît deux *sulfures de nickel;* l'un correspond au protoxide, et l'autre contient moitié moins de soufre.

1°. Le *sulfure* est d'un jaune bronzé métallique, comme la pyrite de fer, cassant, lamellaire, non magnétique. — Sa p. s. est de 5,76. — Il fond à la chaleur blanche. — Il est inattaquable par les acides sulfurique et muriatique; mais l'acide nitrique le dissout à l'aide de la chaleur. — Il ne réagit pas sur l'oxide de nickel, même à la chaleur blanche. — Il se produit, 1°. lorsque l'on réduit le sulfate en le chauffant avec une proportion convenable de charbon; 2°. lorsque l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré sur du protoxide chauffé au rouge; 3°. lorsque l'on fond du nickel, de l'oxide ou de l'arséniure de nickel avec un persulfure alcalin. (Voyez *Arséniure.*)

Caractères.

Préparation.

Digitized by Google

2°. On obtient le *sous-sulfure* de nickel en faisant passer du gaz hydrogène sur du sulfate chauffé au rouge : il se dégage d'abord de l'eau et de l'acide sulfureux ; mais vers la fin le gaz a l'odeur d'hydrogène sulfuré. Le sulfure est d'un jaune très pâle, magnétique et attaquable par les acides.

Ces deux sulfures sont composés comme il suit :

| | Sulfure. | | | Sous-sulfure. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nickel. | 0,646 — 100 | $\dot{N}i$ | | 0,797 — 100 | $\dot{N}i$ |
| Soufre. | 0,354 — 54,41 | | | 0,203 — 27,20 | |

Le sulfure qui se produit lorsqu'on mêle une dissolution de nickel avec un hydro-sulfate alcalin est probablement hydraté. Vu en masse, il est noir ; mais quand il est très divisé il paraît verdâtre. Par l'exposition à l'air humide il se change peu à peu en sulfate. Il n'est soluble qu'incomplètement dans l'acide muriatique, et il est tout-à-fait insoluble dans l'ammoniaque. L'acide sulfureux le dissout, du moins pour la plus grande partie. Il est très sensiblement soluble dans l'eau pure et dans les hydro-sulfates alcalins, avec lesquels il donne des dissolutions brunes ou noires ; sa solubilité est beaucoup plus grande que celle du sulfure de cobalt.

*Sulfate.* — Le *sulfate neutre de nickel* est d'un très beau vert émeraude. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, et il cristallise facilement par refroidissement. Ses cristaux sont des prismes hexaèdres obliques, qui, selon M. Mitscherlich, dérivent d'un oxaèdre aigu à base carrée. Ils perdent peu à peu leur transparence, surtout lorsqu'on les expose au soleil ; et, sans changer de forme extérieure, ils prennent une structure toute nouvelle et perdent une petite quantité d'eau. — Le sulfate de nickel chauffé au rouge naissant perd son eau sans se décomposer et devient d'un beau jaune-paille ; à une chaleur plus forte il se change en oxide ; mais il est difficile de lui enlever les dernières traces d'acide. — Lorsqu'on le chauffe dans un creuset brasqué, sans mélange de charbon, il donne un sulfure non saturé de soufre, parce qu'une portion du sulfate se trouve décomposée par la chaleur avant d'avoir pu être

Digitized by Google

réduite par l'acte de la cémentation.— Le sulfate et le sulfure de nickel se décomposent réciproquement à la chaleur rouge et laissent pour résidu de l'oxide pur, quand on les a mêlés dans la proportion de 1 atome de chacun.

Les deux sulfates sont composés, selon M. Mitscherlich, de :

| | Transparant. | | Opaque. |
|---|---|---|---|
| Oxide de nickel..... | 0,267 | — | 0,281 |
| Acide sulfurique..... | 0,285 | — | 0,300 |
| Eau..... | 0,448 | — | 0,419 |

*Sulfate ammoniacal.* — Ce sel cristallise en prismes à huit pans très aplatis, d'un beau vert. Il est soluble dans 4 p. d'eau f.

*Sulfate potassique.* — Ce *sulfate* cristallise en rhomboïdes transparens d'un beau vert-émeraude. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel correspondant de cobalt.

*Séléniate.* — Selon M. Mitscherlich, le *séléniate de nickel* est isomorphe avec le sulfate, et sa composition atomique est la même.

*Sélénite.* — Le *sélénite neutre* est vert, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide sélénieux.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure de nickel* préparé à l'aide du mélange phosphurant est d'un blanc éclatant, très fragile, lamelleux, présentant souvent des aiguilles prismatiques entre-croisées dans les cavités, non magnétique et très fusible. — Si, comme cela est vraisemblable, il est analogue au phosphure de fer, il doit contenir : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nickel..... | 0,798 | — | 100 | |
| Phosphore..... | 0,202 | — | 26,53 | $Ni^2P$ |

Selon M. H. Rose, on obtient un phosphure composé de :

| | |
|---|---|
| Nickel..... | 0,739 |
| Phosphore..... | 0,261 |

en faisant passer du gaz hydrogène phosphoré inflammable sur du sulfure de nickel.

Digitized by Google

*Phosphate.* — Le *phosphate* obtenu par double décomposition est floconneux, d'un vert pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides forts, réductible en phosphure par le charbon.

Caractères. *Arséniure.* — L'*arséniure* obtenu par la réduction de l'arséniate au creuset brasqué est d'un gris-blanc, sans nuance de rouge, cassant, à cassure grenue presque unie; mais quelquefois cristalline, non magnétique, très fusible. — Chauffé à 150° avec du fer en toutes proportions, il produit des arséniures doubles, homogènes, très durs, cassans, et d'un gris-blanc comme la fonte. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nickel..... | 0,611 | — | 100 | $Ni^2As$ |
| Arsenic.... | 0,389 | — | 63,6 | |

Il y a dans la nature deux arséniures qui renferment, l'un deux fois et l'autre quatre fois autant d'arsenic.

On transforme aisément les arséniures de nickel en sulfure en les fondant avec un persulfure alcalin. (*Voy.* page 379.)

Caractères. *Arséniate.* — L'*arséniate* préparé par double décomposition est gélatineux; desséché à l'air il devient pulvérulent et d'un beau vert clair tirant sur le jaune; calciné, il est d'un jaune blond sale. — Il se dissout très bien dans les acides nitrique, sulfurique et muriatique; mais il ne se dissout dans l'acide acétique que lorsqu'il est récent et non desséché; encore faut-il pour cela une grande quantité d'acide. — Il est soluble dans l'ammoniaque, complètement décomposé par la potasse et par les hydro-sulfates alcalins. — Si dans une dissolution d'arséniate de nickel il y a du peroxide de fer, et si l'acide arsénique ne suffit pas pour former des sels neutres avec les deux oxides, l'ammoniaque en précipite un sous-arséniate double de fer et de nickel couleur vert-olive, ou un mélange de ce sous-sel double et de sous-arséniate de fer. — L'arséniate de nickel se réduit très aisément par cémentation : le quart de l'arsenic qu'il contient se volatilise, et il se produit un arséniure. — Il est composé de :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de nickel. | 0,496 | — | 100 | $Ni^3As^5$ | nickel.. | 0,39 |
| Acide arsénique.... | 0,504 | — | 101,6 | | arsenic. | 0,33 |

*Nitrate.* — Le *nitrate* cristallise en prismes octogones ré-

Digitized by Google

guliers, déliquencens et efflorescens. Il est d'un vert bleuâtre, soluble dans 2 p. d'eau f., et soluble dans l'alcool. La chaleur le transforme d'abord en sous-sel de couleur olivâtre, puis le décompose tout-à-fait en peroxide, etc.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *fluorés.*

*Chlorure.* — Le *chlorure de nickel* est volatil, et se sublime, sans se fondre, en paillettes nacrées d'un jaune d'or. — Il attire l'humidité de l'air, et devient vert. Il est soluble dans $\frac{1}{2}$ à 2 p. d'eau; la dissolution fournit par évaporation des cristaux confus de chlorure hydraté d'un très beau vert, qui sont à la fois déliquescens et efflorescens. — Il est un peu soluble dans l'alcool, qui acquiert la propriété de brûler avec une flamme d'un bleu pâle. — Par calcination en vase clos il perd son eau sans se décomposer; au contraire il se décompose par le grillage, avec dégagement de chlore, et il se transforme en peroxide. — Il est facilement ramené à l'état métallique par le gaz hydrogène au rouge naissant. — Lorsqu'on chauffe de l'oxide de nickel avec du sel ammoniac en excès, il se transforme promptement en chlorure sans qu'il y ait fusion; et à la chaleur rouge ce chlorure est décomposé à la faveur du sel ammoniac, avec dégagement d'acide hydro-chlorique et d'azote, et il reste du nickel métallique pur sous forme d'éponge, d'un blanc d'argent et ductile. — Il est composé de : Caractères.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nickel.... | 0,455 | — | 100 | $Ni\,Cl^2$ |
| Chlore.... | 0,545 | — | 119,8 | |

*Brômure.* — Le *brômure* est en masses brunâtres ou en paillettes jaunâtres. — Il est volatil au rouge blanc. — Il se décompose par le grillage. — Il est très déliquescent, et soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide muriatique et l'ammoniaque. — Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Nickel.... | 0,2743 | $Ni\,Br^2$ |
| Brôme.... | 0,7257 | |

*Fluorure.* — Le *fluorure* est décomposé par l'eau en *oxi-fluorure* insoluble, et en une dissolution de fluorure dans l'acide hydrochlorique.

Digitized by Google

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure.* — Selon M. Ross, on obtient du *carbure de nickel* très carburé en chauffant le métal très divisé avec du charbon. — Ce carbure ressemble à la plombagine, mais il est plus micacé. Lorsqu'on le chauffe très fortement, le nickel fond, et la plus grande partie du carbone s'en sépare. — Il est inattaquable par l'acide nitrique; en sorte que l'on peut par ce moyen le séparer de l'excès de nickel, et l'avoir pur.

*Carbonates.* — Le *carbonate* obtenu par les carbonates alcalins neutres est floconneux et blanc verdâtre. Après qu'il a été desséché à l'air il est pulvérulent et très léger. — Celui qui se forme par les sous-carbonates est d'un beau vert-pomme, et conserve sa couleur en se desséchant. — L'ammoniaque les dissout aisément l'un et l'autre; si l'on évapore à plusieurs reprises la dissolution à siccité, tout le nickel se sépare à l'état d'hydrate. On n'a pas encore obtenu le carbonate anhydre. Il serait composé, ainsi que les deux précédens, comme il suit :

Composition.

| | Anhydre. | | Carb. neutre. | | Sous-carb. |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de nickel.... | 0,631 | — | 0,483 | — | 0,475 |
| Acide carbonique.. | 0,369 | — | 0,210 | — | 0,140 |
| Eau..... | ..... | — | 0,307 | — | 0,385 |

Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'ammoniaque saturée d'hydrate ou de carbonate de nickel, il se fait un précipité de carbonate double. Ce sel est d'un vert blanchâtre, et insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'ammoniaque; la dissolution, soumise à l'ébullition, laisse déposer de l'hydrate de nickel.

*Oxalate.* — L'*oxalate* est pulvérulent et bleu verdâtre, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique, soluble dans l'ammoniaque. — La dissolution ammoniacale concentrée est violette; la dissolution étendue est bleue. — Par évaporation spontanée elle laisse déposer peu à peu tout le nickel à l'état d'oxalate double cristallisé en petites houppes aiguillées et soyeuses d'un bleu clair. Ce sel est absolument insoluble

Digitized by Google

dans l'eau pure; mais il se dissout aisément dans l'ammoniaque.

*Acétate.* — L'*acétate* est d'un vert de chrysoprase et cristallise confusément. Il est légèrement efflorescent. Il est soluble dans 6 p. d'eau f., et insoluble dans l'alcool absolu. Sa dissolution peut être évaporée jusqu'à siccité à une douce chaleur sans qu'elle éprouve de décomposition.

ARTICLE VI. — *Alliages.*

Le nickel s'allie très bien avec le fer, le cobalt, le cuivre, l'antimoine, le zinc, l'étain, etc. On le trouve allié avec le fer dans les masses météoriques. Il forme avec le cuivre et le zinc réunis des alliages blancs dont on fait maintenant usage dans les arts. Il ne s'allie qu'imparfaitement avec le plomb et avec l'argent. (*Voy.* ce qui concerne ces divers métaux.)

## SECTION II.

### *Minéraux.*

On admet maintenant dix espèces dans la famille *nickel*, savoir :

1°. L'*oxide*,
2°. Le *sulfure*,
3°. L'*arséniure* NA ou *kupfernickel*,
4°. L'*arséniure* $NA^2$,
5°. L'*arsénio-sulfure* ou *nickel gris*,
6°. L'*antimonio-sulfure*,
7°. L'*arséniate*,
8°. L'*arsénite*,
9°. Le *silicate* ou *pimélite*[1],
10°. L'*alliage avec le fer* ou *fer météorique*. (Voy. *Fer*.)

Le nickel ne se rencontre que dans les terrains anciens et dans les pierres météoriques. — Il accompagne souvent les minerais d'argent et les minerais de cobalt; mais il n'est pas abondant. Gisements.

1°. *Oxide.* — L'*oxide de nickel* est tout-à-fait accidentel, et on ne le rencontre qu'en très petite quantité, accompagnant d'autres minéraux de nickel.



Digitized by Google

Caractères. 2°. *Sulfure.* — Le *sulfure* est très rare. Il se présente en cristaux capillaires d'un jaune de bronze, éclatans, un peu flexibles et tendres. — On le trouve en Bohème et en Saxe. — On le considérait autrefois comme du nickel natif, mais M. Arfwedson a prouvé que c'est le sulfure qui correspond au protoxide. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, il exhale l'odeur d'acide sulfureux, et devient noir sans se fondre; sur le charbon il finit par se transformer en nickel métallique à demi fondu, malléable et magnétique.

Composition

Caractères. 3°., 4°. *Kupfernickel, arséniure* $NA^2$. — Le *kupfernickel* est l'espèce la plus commune de la famille nickel. — Il est d'un gris rougeâtre métallique approchant du rouge de cuivre, amorphe, à cassure conchoïde ou unie, très fragile; les fractures fraîches se ternissent promptement à l'air. — Il répand l'odeur d'ail par le choc du briquet. — Sa p. s. est de 7,29 à 7,65. — L'acide muriatique ne l'attaque pas; l'acide nitrique l'attaque vivement; l'eau régale le dissout facilement. — Lorsqu'on le chauffe à 150° dans un creuset brasqué il ne perd presque rien de son poids, et ne change pas d'aspect. — Par le grillage il répand une grande fumée arsenicale, et se convertit en sous-arséniate vert jaunâtre qui présente souvent avec les flux la réaction du cobalt.

Caractères. L'*arséniure* $NA^2$ ressemble au kupfernickel, mais il est plus gris et sans teinte de rouge. — Ces deux espèces paraissent être souvent mélangées ensemble. On en jugera par les analyses suivantes.

Composition.

| | Kupfernickel. | | | | Arséniure. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Nickel. . . . . | 0,442 | 0,306 | 0,156 | 0,399 | 0,281 | 0,134 |
| Cobalt. . . . . | ..... | 0,022 | 0,046 | 0,002 | ..... | 0,050 |
| Fer. . . . . | 0,006 | 0,086 | 0,166 | ..... | ..... | 0,135 |
| Arsenic. . . . . | 0,548 | 0,510 | 0,460 | 0,488 | 0,713 | 0,604 |
| Antimoine . . . . . | ..... | ..... | 0,014 | 0,080 | .. .. | ..... |
| Soufre. . . . . | 0,004 | 0,042 | 0,086 | 0,020 | 0,002 | 0,052 |
| Gangue. . . . . | ..... | 0,004 | 0,058 | ..... | 0,022 | ..... |
| | 1,000 | 0,970 | 0,986 | 0,989 | 1,018 | 0,975 |

Digitized by Google

(1) *Kupfernickel.* (M. Stromeyer.) L'espèce pure contiendrait 0,5599 d'arsenic.

(2) *Kupfernickel de Zinkvand* en Hongrie. Il est accompagné de carbonate de chaux, dont il est facile de le débarrasser par le lavage. Sa nuance rouge est pâle, parce qu'il est mélangé de mispickel.

(3) *Kupfernickel des États-Unis d'Amérique.* Il est d'un gris rougeâtre terne. — On le trouve dans une roche amphybolique verte, accompagné de mispickel. Il est évidemment mélangé d'une grande proportion de ce minéral et de cobalt arsenical.

(4) *Kupfernickel d'Allemont,* département de l'Isère. Sa p. s. est de 7,29. C'est un mélange d'arséniure et d'antimonio-sulfure.

(5) *Arséniure de Schneeberg* en Saxe (M. Hoffmann); d'un blanc d'étain, à cassure inégale. L'espèce pure contiendrait 0,718 d'arsenic. Il est mélangé d'une petite quantité de sulfure de cuivre et de sulfure de bismuth.

(6) *Arséniure de Sladning* (M. Hoffmann.) C'est l'arséniure (N, C, F) $A^2$ mêlé de 0,1398 de pyrite de fer.

5°. *Arsénio-sulfure* ou *nickel gris.* — Le *nickel gris* est d'un gris-blanc métallique éclatant. — Au chalumeau, seul dans le matras, il décrépite fortement, et donne à la chaleur rouge une grande quantité de réalgar, et le résidu prend l'aspect du kupfernickel. — Cette espèce est analogue au *mispickel,* et se compose de 1 atome d'arséniure et 1 atome de bisulfure de nickel. Elle est souvent mélangée de nickel arsenical et de mispickel. Caractères.

6°. *Antimonio-sulfure* ou *nickelspeisglanzerz.* — Cette espèce a absolument le même aspect que le nickel gris, mais elle est souvent un peu rosée. — On la trouve quelquefois cristallisée sous des formes qui dérivent du cube. — Sa p. s. est de 6,45.—Elle est analogue au nickel gris par sa composition, et elle en est souvent mélangée. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, elle dégage une abondante fumée d'oxide d'antimoine et se fond; mais quelque loin que l'on pousse le grillage de la boule métallique, elle demeure toujours fusible et non malléable. Il se manifeste quelquefois une Caractères.



Digitized by Google

odeur sensible d'arsenic, et avec les flux on obtient souvent la réaction du cobalt. — Le tableau suivant donne la composition des espèces 5°. et 6°.

Composition.

| | Arsénio-sulfures. | | | Antimonio-sulfures. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Nickel | 0,355 | 0,299 | 0,300 | 0,269 | 0,280 | 0,253 |
| Cobalt | ..... | 0,009 | 0,006 | ..... | ..... | ..... |
| Fer | ..... | 0,041 | 0,033 | ..... | ..... | ..... |
| Arsenic | 0,452 | 0,454 | 0,536 | ..... | ..... | 0,117 |
| Antimoine | ..... | ..... | ..... | 0,585 | 0,545 | 0,477 |
| Soufre | 0,193 | 0,193 | 0,110 | 0,146 | 0,155 | 0,153 |
| Gangue | ..... | 0,009 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,005 | 0,985 | 1,000 | 0,980 | 1,000 |

(1) *Nickel gris;* composition théorique de l'espèce $NS^2 + NA^2$.

(2) *Nickel gris de Loos* en Nelsingland. (M. Berzelius.) Il est mêlé de mispickel.

(3) *Nickel gris d'Hasselhue,* près de Tanne au Harz. (M. Hoffmann.) Il contient de l'arséniure en excès.

(4) *Antimonio-sulfure;* composition théorique de l'espèce $NS^2 + NSb$.

(5) *Antimonio-sulfure de la mine de Landscron,* dans le pays de Siegen. (M. H. Rose.)

(6) *Antimonio-sulfure de Treusbourg,* dans le comté de Saïn. (Klaproth.) Sa p. s. est de 6,58. Il est accompagné de fer spathique. La proportion relative de l'arsenic et de l'antimoine n'a été déterminée qu'approximativement; c'est un mélange d'antimoniure et d'arsénio-sulfure.

Il y a à Balen, dans les Basses-Pyrénées, un minerai de nickel qui a absolument le même aspect que le kupfernickel, mais qui ne contient que peu d'arsenic et qui renferme au contraire beaucoup d'antimoine. Il est accompagné de blende brune et de galène. Vauquelin l'a examiné, mais il n'en a pas été fait d'analyse exacte. Quelques essais approximatifs portent à penser que ce minerai doit constituer une

Digitized by Google

espèce distincte de l'antimonio-sulfure et composée de 2 atomes de nickel et 1 atome d'antimoine.

7°. *Arséniate.* — L'*arséniate de nickel* est presque toujours adhérent au kupfernickel, et paraît provenir de sa décomposition spontanée. Il est tantôt compacte et d'un très beau vert-pomme, et tantôt friable, et d'un blanc verdâtre ; il se dissout aisément dans les acides, même à froid. — Au chalumeau, dans le matras, il donne de l'eau ; sur le charbon il répand une forte odeur d'arsenic et il se réduit en un grain d'arséniure. — Celui que l'on a trouvé à Allemont est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de nickel..... | 0,362 | |
| Oxide de cobalt..... | 0,025 | |
| Acide arsénique..... | 0,368 | $N^3A^5 + 6Aq$ |
| Eau..... | 0,245 | |
| | 1,000 | |

8°. *Arsenite.* — M. Stromeyer fait mention de cette espèce dans ses Mémoires, et lui attribue la formule $N^4A^3 + 18$ Aq.

9°. *Silicate, pimélite.* — La *pimélite* est d'un vert-pomme, pulvérulente ou en masses tendres et douces au toucher. Elle est accompagnée de chrysoprase, qui n'est autre chose que du quarz coloré par un peu d'oxide de nickel. — On la trouve dans le Furstemberg en Silésie. — Au chalumeau elle dégage de l'eau qui sent le pétrole et se colore en noir par un mélange de charbon ; quand celui-ci est brûlé, la masse devient d'un gris verdâtre ; elle est infusible sans addition. Avec la soude, sur le charbon, elle donne du nickel métallique. — Elle fait gelée avec les acides. — Klaproth y a trouvé : Caractères.

| | |
|---|---|
| Silice..... | 0,350 |
| Oxide de nickel.. | 0,156 |
| Oxide de fer..... | 0,046 |
| Chaux..... | 0,004 |
| Magnésie..... | 0,012 |
| Alumine..... | 0,050 |
| Eau..... | 0,382 |
| | 1,000 |

Sa formule paraît être $AS^2 + 2$ (N, F, C, M) $S^3 + 15$ Aq.

Digitized by Google

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Le seul produit d'arts que nous ayons à considérer est le *speiss*, substance métallique qui s'amasse au fond des creusets dans lesquels on prépare le smalt ou bleu de cobalt. On sait que cette préparation se fait en fondant un mélange de sable quarzeux, de potasse et de minerai de cobalt grillé : comme le grillage n'est jamais parfait, une partie des métaux échappe à l'oxidation, et lorsqu'on fond le mélange, le cobalt, qui est plus oxidable que le nickel et que le cuivre, réagit sur la portion de ces métaux qui a absorbé de l'oxigène pendant le grillage, et les réduit en s'oxidant lui-même : le nickel et le cuivre se concentrent dans le speiss, et le smalt n'en contient presque pas.

Composition. La composition du speiss est très variable ; deux échantillons ont donné :

| | | |
|---|---|---|
| Nickel..... | 0,490 — | 0,472 |
| Cobalt..... | 0,032 — | trace |
| Cuivre..... | 0,016 — | trace |
| Arsenic..... | 0,378 — | 0,443 |
| Soufre..... | 0,078 — | 0,069 |
| Antimoine.... | trace — | 0,010 |
| Sable adhérent. | 0,006 | |
| | 1,000 | 0,994 |

Il y en a qui ne contient presque pas de cobalt.

Caractères. Le speiss a absolument le même aspect que le kupfernickel. M. Wohler en a observé de cristallisé sous la forme d'octaèdre à base carrée, modifiée de manière qu'il présentait des parallélépipèdes rectangulaires aplatis. Ces cristaux étaient essentiellement formés de l'arséniure $N^3As^2$ composé de :

| | |
|---|---|
| Nickel... | 0,5413 |
| Arsenic.. | 0,4587 |

et contenaient en outre 0,0165 de soufre et 0,0116 de fer, de cuivre et de manganèse.

Digitized by Google

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essai.* — Le nickel se comporte absolument comme le fer et comme le cobalt dans les opérations de la *voie sèche*, et l'on peut lui appliquer à peu près tout ce que nous avons dit de ce dernier métal, dont il ne diffère qu'en ce qu'il est un peu moins oxidable.

*Préparation.* — On fait maintenant un assez grand usage du nickel métallique pour en composer avec le cuivre et le zinc un alliage ductile qui ressemble à l'argent. C'est toujours du speiss que l'on extrait le nickel. Nous allons faire connaître les moyens de préparer, 1°. le *métal*, 2°. l'*oxide pur*, 3°. le *sulfure pur*, et 4°. l'*arséniure pur*.

*Préparation du métal.* — On prépare le nickel avec de l'oxide pur absolument de la même manière que le cobalt. (*Voy.* p. 364.)

*Préparation de l'oxide.* — Lorsqu'on a de l'arséniure ou du sulfure de nickel exempt de cobalt il est aisé d'obtenir de l'oxide pur en procédant de la même manière que pour l'oxide de cobalt : seulement on ne peut pas employer le traitement par le sulfate acide de potasse, parce que le sulfate de nickel ne supporte pas la chaleur rouge sans se décomposer, et lorsqu'on se sert du spath fluor et de l'acide sulfurique il faut avoir grande attention de ménager beaucoup la chaleur afin qu'il ne reste pas d'oxide de nickel dans la partie insoluble.

*Préparation du sulfure.* — On prépare le sulfure de nickel comme le sulfure de cobalt avec du speiss, du carbonate de soude et du nitre; l'opération est même beaucoup plus facile, parce qu'à la chaleur blanche, le sulfure de nickel se réunit en culot, et ne reste pas disséminé en paillettes dans la scorie, ainsi que cela arrive pour le sulfure de cobalt : cependant comme le culot métallique est imprégné de la combinaison de sulfure de sodium et de sulfure d'arsenic dont se compose la scorie, il faut, pour le purifier, le concasser, le délayer dans l'eau, le bien laver, puis le trai-

Digitized by Google

ter à froid par de l'acide sulfurique étendu qui ne l'attaque pas, et enfin le fondre avec un peu de borax.

*Préparation de l'arséniure.* — Le speiss est un arsénio-sulfure qui contient presque toujours du cobalt : pour le changer en arséniure pur il suffit donc d'en séparer le soufre et le cobalt.

On peut séparer le soufre du speiss en le fondant avec du carbonate de soude pur ou mêlé de charbon; mais le cobalt y reste : on enlève à la fois le soufre et le cobalt par les moyens suivans.

Nitre. 1°. Lorsque l'on fond le speiss avec environ les 0,40 de son poids de nitre, il se forme beaucoup de sulfate de potasse sans qu'il s'oxide une quantité importante de substance métallique, et l'arséniure se trouve tout-à-fait purgé de soufre. Le déchet est d'environ 0,15. Si l'on fond ensuite l'arséniure obtenu avec le cinquième de son poids de nitre et autant de carbonate de soude on a une scorie d'un noir grisâtre à l'intérieur et d'un très beau bleu à la surface, et un culot d'arséniure. La scorie contient beaucoup d'oxide de cobalt et de nickel : en la traitant par la *voie humide* on peut séparer ces deux oxides l'un de l'autre. L'arséniure est ordinairement pur ; son poids s'élève aux 0,60 environ du poids du speiss employé dans la première opération. Pour lui enlever les dernières traces de cobalt, ou pour s'assurer qu'il n'en renferme plus, il convient de le fondre une troisième fois avec 0,10 de nitre et autant de carbonate de soude : on recueille la scorie, et si elle ne contient pas de cobalt on peut par une opération simple en extraire de l'oxide de nickel pur.

Nitre et verre. 2°. Le nitre mêlé de verre et employé à une haute température sépare le cobalt du speiss tout comme il sépare le fer des minerais de cobalt.

| | |
|---|---|
| 100g | de speiss |
| 20 | de nitre |
| 100 | de feld-spath de Sèvres |
| 220 | |

chauffés à 150° ont donné un arséniure de nickel pesant 63g et qui ne contenait plus qu'une trace de cobalt, et un verre

Digitized by Google

compacte qui en masse paraissait noir et opaque; mais qui en éclats minces était transparent et d'un très beau bleu. On pourrait donc par ce moyen purifier le speiss et tirer en même temps parti du cobalt qu'il contient.

3°. Si l'on chauffe du speiss avec quatre à cinq fois son poids de plomb dans un scorificatoire placé sous la moufle d'un fourneau de coupelle, il se fond et vient nager à la surface du plomb sans se combiner ni se mêler avec lui, puis il se grille, et les oxides qui se forment entrent en fusion à la faveur de la litharge qui se produit en même temps, et sont rejetés sur les bords du scorificatoire. Peu à peu le speiss perd de sa fusibilité, et il arrive un moment où l'on ne peut plus le tenir liquide, même à la plus haute température du fourneau. Si l'on arrête l'opération à cette époque, et si l'on plonge le scorificatoire dans l'eau aussitôt que le plomb s'est solidifié, on en détache aisément une plaque lenticulaire de speiss dont il est facile de séparer mécaniquement la plus grande partie des scories qui y adhèrent, et que l'on peut achever de nettoyer en la faisant bouillir avec de l'acide muriatique. Ce speiss est un arséniure sans soufre, et qui ne contient plus la moindre trace de cobalt. Scorification.

4° Quand on veut opérer sur des quantités un peu grandes de speiss la scorification est embarrassante, et elle exige un temps très long : il est préférable alors de se servir de litharge, de nitrate de plomb ou de sulfate de plomb, qui produisent le même effet. Avec la litharge on prend 2 p. de cette substance que l'on mêle intimement avec 1 p. de speiss réduit en poudre fine, et l'on chauffe rapidement le mélange dans un creuset jusqu'à une forte chaleur blanche : il entre en pleine fusion; et l'on obtient, 1°. un culot de plomb, 2°. un nouveau speiss, et 3°. une scorie compacte, d'un gris-noir, dont la poussière a une légère teinte bleuâtre. Quelquefois le nouveau speiss ne contient plus du tout de cobalt; mais ordinairement il en retient une petite quantité. On lui enlève jusqu'aux dernières traces de ce métal en le fondant une seconde fois avec 1 ou 2 p. de litharge. Le déchet total dans les deux fusions est de 0,40 à 0,50. Les scories ne doivent pas être rejetées : en les fondant séparé- Litharge.

Digitized by Google

ment après les avoir pulvérisées et mélangées avec 0,06 à 0,08 de charbon tamisé elles donnent du plomb, deux nouveaux speiss et deux scories. Le plomb est demi ductile, et contient 0,05 environ de nickel, d'arsenic et de soufre. Le speiss de la première scorie est très riche en cobalt; celui qui provient de la seconde scorie est à peu près de même nature que le speiss du commerce; enfin les scories font gelée avec les acides, et elles renferment beaucoup de cobalt que l'on peut en extraire par la *voie humide*.

Nitrate de plomb.

Le nitrate de plomb agit sur le speiss de la même manière que la litharge, avec cette différence qu'il ne se produit pas du tout de plomb métallique. On sépare complètement le cobalt du speiss en traitant celui-ci deux fois de suite par son propre poids de nitrate de plomb, et souvent il en faut beaucoup moins. On réduit les scories par le charbon, comme nous l'avons dit plus haut.

Sulfate de plomb

Le sulfate de plomb peut aussi servir à la purification du speiss. La réaction de ces deux substances commence à avoir lieu à la chaleur rouge, avec dégagement d'acide sulfureux; puis en chauffant un peu plus fortement, la matière se fond et devient très fluide; mais si l'on continue à la chauffer après qu'elle s'est fondue, elle se boursoufle considérablement et passe par-dessus les bords du creuset, le dégagement du gaz sulfureux continuant toujours. Il ne se produit ni plomb métallique ni sulfure de plomb, et le speiss qui reste est très pur. Il faut employer au moins 2 p. de sulfate de plomb, et il est bon de mélanger un peu de litharge avec ce sel.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XIX.

## DU CUIVRE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

*Métal.* — Le cuivre est d'un beau rouge et très éclatant. — Selon M. Seebeck, il cristallise en rhomboïdes par fusion et refroidissement; tandis que par *voie humide* il cristallise en cubes, etc., ainsi que celui qui se trouve dans la nature. — Il est doué d'une saveur et d'une odeur particulières très désagréables. — Beaucoup de ses combinaisons sont des poisons. — Il est plus dur que l'or et que l'argent, peu sonore. Il tient le troisième rang parmi les métaux par rapport à la malléabilité, et le cinquième rang par rapport à la ductilité. — Après le fer il est le plus tenace de tous les métaux : un fil de 2 mill. de diamètre exige un poids de $137^k,4$ pour se rompre. — De 0° à 100° sa dilatation linéaire est de $0,0017173 = \frac{1}{582}$ — La densité du cuivre fondu est de 8,788 à 8,830, et celle du cuivre étiré en fil de 8,878 à 8,96. — Le cuivre entre en fusion à la température de 27° p., qui correspondent à environ 788° centigrades. Chauffé plus fortement il produit des vapeurs qui communiquent à la flamme une belle couleur verte. L'intensité de cette couleur fait souvent croire qu'il est très volatil; mais il ne l'est réellement que très peu; car en ayant fait chauffer un poids déterminé au four à porcelaine de Sèvres dans un creuset brasqué, nous avons trouvé qu'il n'a perdu que $\frac{1}{8}$ pour 100 tout au plus, quoiqu'il soit resté dans le four pendant toute la durée de la cuite; nous pouvons donc le regarder comme étant à peu près fixe.

Caractères.

Fusibilité.

Volatilité.

On ne connaît maintenant au cuivre que trois degrés d'oxidation. — A la température ordinaire l'air sec ne l'altère

Oxidans.

Digitized by Google

pas; mais l'air humide le couvre d'une rouille verte appelée *vert-de-gris*, et qui paraît être un *hydro-carbonate de deutoxide*. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air sans le fondre, il se forme à sa surface une croûte de protoxide (battitures) qui s'en détache par le choc. Si l'on chauffe jusqu'à fusion l'oxide se produit beaucoup plus rapidement, et l'on voit au-dessus du bain une flamme claire d'un très beau vert. Le cuivre fondu s'imbibe d'une partie du protoxide dont il se recouvre; il perd alors une partie de sa ductilité, et son grain devient rouge et terne. On lui rend ses qualités premières en le faisant fondre au contact du charbon. Le protoxide, lorsqu'il n'est pas en contact avec du cuivre métallique, absorbe une nouvelle quantité d'oxigène par le grillage et se convertit en deutoxide. — Le cuivre ne décompose l'eau dans aucune circonstance, même à l'aide des acides les plus forts. L'acide nitrique l'oxide rapidement au second degré et le dissout : il y a dégagement de deutoxide d'azote. Le gaz nitreux l'attaque aussi, et peut même être totalement décomposé par ce métal, avec dégagement d'azote. — L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas; mais l'acide concentré et bouillant le convertit en deutoxide avec lequel il forme un sel insoluble dans l'acide concentré, et il y a dégagement de gaz acide sulfureux. — Lorsqu'on mouille des copeaux de cuivre avec de l'acide sulfurique, même étendu, et qu'on les laisse exposés à l'air; il se forme promptement beaucoup de sulfate de deutoxide de cuivre; mais alors l'oxidation a lieu aux dépens de l'air, et il ne se décompose ni eau ni acide. — L'acide muriatique concentré attaque le cuivre, mais seulement lorsque ce métal est très divisé, tel qu'on l'obtient par exemple en le précipitant d'une de ses dissolutions par le fer : il se produit du protochlorure ou de l'hydro-chlorate de protoxide. — L'eau régale le dissout rapidement. — L'acide arsénique l'attaque par *voie sèche*. — Les acides végétaux sont sans action sur lui dans le vide; mais lorsqu'il y a contact d'air ils déterminent promptement son oxidation, et il se forme des sels de protoxide. — Les huiles grasses et les graisses se comportent avec le cuivre comme les acides végétaux; ils déterminent son oxidation par l'air.

Grillage.

Eau.

Acides.

Digitized by Google

L'ammoniaque dissout assez facilement le cuivre métallique divisé, lorsqu'il y a contact de l'air : il se forme du deutoxide qui se dissout et colore la liqueur en bleu. Cet effet n'a nullement lieu dans un flacon bien bouché. Ammoniaque.

La litharge attaque le cuivre à l'aide de la chaleur; mais elle ne l'oxide qu'au premier degré, et elle ne peut pas être complètement réduite par ce métal. Quand on emploie parties égales de litharge et de cuivre, le septième environ du cuivre est oxidé; quand on emploie huit fois autant de litharge que de métal, on retrouve encore le quart du cuivre dans l'alliage plombeux qui résulte de la réaction des deux substances. Dans tous les cas il se forme des combinaisons très fusibles d'oxide de plomb et de protoxide de cuivre. Litharge.

Le peroxide de manganèse oxide rapidement le cuivre à une température même peu élevée, et est ramené par ce métal à l'état de protoxide. Si l'on ajoute du verre au mélange on obtient une scorie très fusible dans laquelle les deux métaux sont combinés à l'état de protoxide. Oxide de manganèse.

10g de cuivre rouge en grenailles,
10 peroxide de manganèse natif pur,
5 verre à pivette
25

produisent à la chaleur de 50 à 60° p. une scorie bulleuse, homogène, d'un noir rougeâtre un peu métalloïde.

Le nitre, le chlorate de potasse et le sulfate acide de potasse oxident le cuivre. Avec le nitre, lorsqu'on emploie un excès de cuivre, il se forme une combinaison de protoxide de cuivre et de potasse bleu de foie clair : cette combinaison se ramollit à la chaleur de 60° p., mais elle n'entre pas en pleine fusion, et l'excès de cuivre y reste disséminé en grenailles. — Le cuivre ne décompose ni l'acide carbonique des carbonates alcalins ni l'acide sulfurique des sulfates alcalins neutres. Sels.

Le cuivre est facilement oxidé à la chaleur rouge par le sulfate de plomb. Sulfate de plomb.

2at de cuivre en limailles..... 15g,82
et 1 de sulfate de plomb..... 37,91

se fondent avec effervescence et dégagement de gaz sul-

Digitized by Google

fureux, et donnent une matière très fusible, compacte, à cassure luisante, opaque et d'un très beau rouge de cire à cacheter. Cette matière est un composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Protoxide de cuivre..... | 0,39 — | 2$^{at}$ |
| Oxide de plomb..... | 0,61 — | 1 |

Quand on emploie un excès de sulfate de plomb, la scorie est couleur chocolat, et contient du protoxide et du deutoxide de cuivre. Lorsqu'au contraire on met un excès de cuivre, il s'en oxide 2 atomes pour 1 atome de sulfate, et le surplus se réunit en culot sans qu'il se réduise la plus petite trace d'oxide de plomb.

Sel marin. L'eau qui contient une petite quantité de sel marin agit fortement sur le cuivre; mais les solutions très chargées de ce sel ne l'attaquent pas du tout, probablement parce que celles-ci ne contiennent pas d'air en dissolution.

Carbone. On croit que lorsqu'on tient pendant un certain temps du cuivre en fusion au contact du charbon il s'y combine un peu de carbone, et que c'est à cause de cela que l'on remarque que dans une pareille circonstance il devient toujours aigre. Cette présomption est très vraisemblable; mais elle n'a pas encore été vérifiée par une expérience directe.

Gazolites. Le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic se combinent à l'aide de la chaleur avec le cuivre; cependant la combinaison avec l'arsenic est difficile à opérer. — Le cuivre absorbe le chlore gazeux et le brôme avec production de chaleur et de lumière; il se forme en même temps du protochlorure et du deutochlorure. — Il décompose le sel ammoniac à la chaleur rouge et se transforme en protochlorure qui se volatilise pour la plus grande partie.

Métaux. Le cuivre a la faculté de s'allier avec tous les métaux, excepté avec le fer et avec le plomb. Plusieurs de ses alliages sont employés dans les arts : tels sont ceux qu'il forme avec l'étain, avec le zinc, avec l'argent, avec l'or, etc.

L'atome de cuivre pèse 395,695 Cu.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1$^{er}$. — Oxides.

Les *oxides de cuivre* sont facilement réductibles par

Digitized by Google

l'hydrogène, le carbone, le soufre, les substances organiques, et par plusieurs métaux, entre autres le fer et le zinc. — La réduction par le gaz hydrogène est si rapide, que lorsqu'on met dans une fiole remplie de ce gaz un morceau d'oxide de cuivre chaud, mais non pas rouge, il se réduit immédiatement à sa surface, et devient lumineux.

Ils forment des combinaisons fusibles avec la litharge.

1° Le *protoxide* est d'un rouge de foie. — Il se fond à la chaleur blanche. Chauffé au contact de l'air il absorbe de l'oxigène et se convertit en deutoxide. — Il n'est doué que de faibles affinités, et il a grande tendance à se décomposer par *voie humide* en cuivre métallique et en deutoxide : c'est ce qui a lieu par exemple lorsqu'on le traite par l'acide acétique ou par l'acide sulfurique affaiblis. — L'acide nitrique concentré le change totalement en deutoxide qu'il dissout. — L'acide muriatique le dissout sans le décomposer. — L'ammoniaque le dissout également sans le décomposer; la liqueur est incolore. — Il se fond bien avec les carbonates alcalins. — Il forme avec la litharge des combinaisons rouges très fusibles. — Son *hydrate* est de couleur orange. — On le prépare facilement en chauffant jusqu'à fusion du deutoxide de cuivre avec un petit excès de cuivre métallique en limaille. On l'obtient encore aisément en chauffant à la chaleur rouge le chlorure fondu avec les trois cinquièmes de son poids de carbonate de soude anhydre, et lavant la masse en fusion avec de l'eau. — Il est composé de :

Caractères. Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,8878 | — | 100 | Cu |
| Oxigène.... | 0,1122 | — | 12,64 | |

2° Le *deutoxide de cuivre* est noir. Il condense promptement dans ses pores l'humidité de l'atmosphère, même pendant qu'il est chaud. — Il supporte une forte chaleur blanche sans se fondre ni se décomposer. Quelques personnes supposent qu'à une température plus élevée il se change en protoxide; mais cela est fort douteux; et il paraît n'éprouver ce changement que par l'effet du contact des vapeurs combustibles. — Il est facilement réduit par les substances végétales et animales : avec celles-ci il ne donne que

Caractères.

Digitized by Google

du gaz azote sans mélange de gaz nitreux. — Le plomb le ramène aisément à l'état de protoxide, et réduit en partie celui-ci. — Le deutoxide de cuivre est une base assez forte; aussi se dissout-il dans la plupart des acides, même lorsqu'il a été calciné.

Alcalis. Il se combine par la *voie sèche* avec la potasse et la soude caustique; mais la combinaison, qui est verte ou bleue, est entièrement détruite par l'eau. A la chaleur rouge il décompose en partie les carbonates alcalins, et forme des composés doubles fusibles de cuprates et de carbonates. L'oxide contenu dans les combinaisons a grande tendance à passer à l'état de protoxide. 1 p. de deutoxide de cuivre et 3 p. de carbonate de soude forment un composé très fusible, compacte, opaque, vert à la surface, mais d'un rouge très foncé au fond du creuset. — Il est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, et dans l'ammoniaque caustique lorsqu'il y a contact de gaz acide carbonique; les dissolutions sont d'un bleu intense et très beau; les alcalis caustiques en grand excès le précipitent complètement de ces dissolutions.

Carbonate d'ammoniaque.

Préparation. On le prépare facilement en calcinant du nitrate de cuivre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,7983 | — | 100 | $\dot{C}u$ |
| Oxigène.... | 0,2017 | — | 25,27 | |

L'*hydrate de deutoxide de cuivre* est d'un bleu clair, onctueux au toucher. — Il absorbe promptement l'acide carbonique de l'air, et devient vert; mais quand il est mêlé avec de l'alumine, de la silice, de la colle-forte, etc., il acquiert la propriété de conserver sa couleur bleue. — L'eau n'est retenue dans cet hydrate que par une très faible affinité : il la perd à une chaleur faible, et devient brun, même au milieu de l'eau, à la température de l'ébullition.— Il est soluble dans les acides les plus faibles et dans le chlore. — Il est soluble aussi dans le sulfate acide de potasse, le sel d'oseille et la crème de tartre. — Il contient 0,1849 ou 2 atomes d'eau.

3° *Peroxide*. — Selon M. Thénard, lorsqu'on met du deutoxide de cuivre très divisé dans de l'eau oxigénée, il se

Digitized by Google

forme un peroxide d'un jaune légèrement olivâtre, et qui se change en deutoxide, avec dégagement d'oxigène, quand on le traite par les acides. Ce peroxide est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre.... | 0,6643 | — | 100 | $\ddot{Cu}$ |
| Oxigène... | 0,3357 | — | 50,54 | |

§ 2. — Sels.

Il y a des *sels de cuivre* à base de protoxide et à base de deutoxide. Ils sont tous très vénéneux. — Les sels solubles dans l'eau ont la réaction acide. — L'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfates en précipitent le cuivre à l'état de sulfure brun-marron, insoluble dans un excès d'hydro-sulfate. — Un grand nombre de métaux, entre autres le fer, le zinc et le plomb, en précipitent le cuivre sous forme de feuilles minces, légères, d'un beau rouge.

Les *sels de protoxide* sont peu permanens, et se changent la plupart, au bout d'un certain temps, en sels de deutoxide, soit en absorbant l'oxigène de l'air, soit en abandonnant du cuivre métallique. — Les sels solubles sont incolores; les sels insolubles sont blancs, bruns ou orangés. — Les sels solubles sont précipités en orangé par les alcalis fixes et leurs carbonates, — en blanc par le prussiate de potasse jaune, en brun par le prussiate rouge, — en blanc par l'acide oxalique, l'iodure de potassium et les phosphates alcalins.

Les *sels de deutoxide solubles* sont bleus ou verts : ils sont toujours verts lorsqu'ils contiennent un excès d'acide; les sels insolubles neutres sont bleus, les sous-sels sont verts ou bruns. — Les dissolutions de sels de deutoxide de cuivre sont précipités en bleu par les alcalis fixes. — Les carbonates alcalins y forment des précipités bleus verdâtres, solubles dans les bicarbonates; pour que la précipitation soit complète il est nécessaire d'évaporer à siccité. — L'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque les précipitent aussi en bleu; mais les précipités sont très facilement solubles dans un excès d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque. — L'ammoniaque dissout presque tous les sels insolubles dans l'eau. — Les phosphates, les arséniates, les oxa-



Digitized by Google

lates, les succinates et benzoates alcalins, précipitent les sels de deutoxide de cuivre qui ne sont pas trop acides. — L'acide oxalique y forme des précipités blancs verdâtres. — L'iodure de potassium y fait des précipités blancs de protoiodure, solubles dans un excès du précipitant, et il y a de l'iode mis à nu qui colore les liqueurs en rouge. — Le prussiate de potasse jaune forme dans les dissolutions de deutoxide de cuivre des précipités bruns-rouges; lorsque ces précipités sont délayés dans une matière blanche ils paraissent roses. — Le prussiate de potasse rouge y forme des précipités jaunes verdâtres, insolubles dans l'acide muriatique. — Le fer en précipite complètement le cuivre à l'état métallique. — L'acide tartrique empêche la coloration des dissolutions en bleu par l'ammoniaque, et leur précipitation par les alcalis à froid; mais ceux-ci font devenir les liqueurs bleues, et si l'on chauffe à l'ébullition ils en précipitent le cuivre à l'état de protoxide. Dans tous les cas ce métal est complètement précipité par l'hydrogène sulfuré, le prussiate de potasse, et le fer métallique.

Les sels de deutoxide de cuivre ont grande tendance à former des composés doubles avec les sels alcalins, etc., et particulièrement avec les sels ammoniacaux.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

Caractères. *Sulfures*. — 1°. Le *protosulfure* de cuivre est d'un gris noirâtre, faiblement métalliqne, cassant et peu dur. — Il est plus fusible que le cuivre et inaltérable par la chaleur. — Il est décomposé par le grillage, avec dégagement de gaz sulfureux; si la température est basse, il se forme beaucoup de sulfate de cuivre; si au contraire on chauffe fortement, le sulfure se change en totalité en deutoxide pur. — Il est inattaquable par l'acide muriatique, soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, mais moins facilement que le cuivre métallique. Le sulfure obtenu par *voie humide* est absolument inattaquable par l'acide sulfureux. — Il n'est pas réduit par le gaz hydrogène. Le charbon le réduit, mais lentement, et seulement à une très haute

Digitized by Google

température ; car, lorsqu'on le chauffe à 150° dans un creuset brasqué, on observe qu'il s'en sépare du cuivre rouge qui y reste mélangé en petites grenailles : il suit de là qu'à cette température il n'existe point de sulfure inférieur.

Le protosulfure de cuivre est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,7973 | — | 100 | $\dot{C}u$ |
| Soufre.. | 0,2027 | — | 25,42 | |

Il est décomposé par le fer métallique, mais en partie seulement, parce qu'il se forme un sulfure double sur lequel le fer est sans action. Fer.

| | | |
|---|---|---|
| | 1$^{at}$ de sulfure de cuivre... | 9$^{g}$,925 |
| et | 1 de fer métallique..... | 3,392 |

chauffés dans un creuset brasqué, à 150°, donnent 5 grammes de cuivre rouge et une matte semblable à du cuivre panaché. Cette matte doit être mélangée d'un certaine quantité de fer métallique non sulfuré.

Le sulfure de cuivre se comporte avec l'étain comme avec le fer ; seulement l'étain non sulfuré, au lieu de rester disséminé avec la matte, forme un alliage avec le cuivre mis en liberté. La proportion de sulfure de cuivre décomposée par l'étain est d'autant plus grande que l'on emploie celui-ci en plus grande quantité. — Les deux mélanges suivans, Etain.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulfure de cuivre.. | 9$^{g}$,92 | — | 1$^{at}$ | — | 9$^{g}$,92 | — | 1$^{at}$ |
| Étain en copeaux.. | 7,35 | — | 1 | — | 29,41 | — | 4 |

chauffés dans un creuset brasqué, à 60° p., donnent : — le premier un alliage blanc d'étain, cassant, très lamelleux, pesant 5$^{g}$,5 et une matte semblable pour l'aspect au sulfure de cuivre ; — le second un alliage blanc, demi ductile, pesant 28$^{g}$,5, et une matte cristalline d'un gris foncé, mais plus éclatante que la précédente, et qui doit renfermer plus de sulfure d'étain.

Le résultat est encore le même avec l'antimoine ; mais l'antimoniure de cuivre qui se forme est imprégné d'une certaine quantité de matte. Antimoine.

Les oxides de cuivre et de sulfure de cuivre se décomposent réciproquement à la chaleur rouge, avec pro- Oxide de cuivre.



Digitized by Google

duction d'acide sulfureux. Lorsqu'on emploie du deutoxide en excès on a du cuivre et du protoxide. Quand le mélange se compose exactement de

| | | |
|---|---|---|
| | 1 at de sulfure..... | 992,55 |
| et | 2 de deutoxide... | 991,39 |

tout se réduit en cuivre rouge parfaitement pur.

Litharge. La litharge exerce sur le sulfure de cuivre une action que nous avons examinée à l'article des Réactifs (tome Ier, page 400.)

Alcalis. Le sulfure de cuivre est décomposé en partie par les alcalis caustiques en fusion. Il se sépare du cuivre métallique, et il se forme de l'acide sulfurique et un sulfure double de cuivre et de métal alcalin. Il y a d'autant plus de cuivre mis à nu que l'on emploie plus d'alcali. La présence du charbon favorise beaucoup la désulfuration. A la température de 60° p. le sulfure donne 0,32 de cuivre rouge avec 2 p. de soude caustique, et 0,54 avec 1 p. de soude caustique et 0,40 de charbon.

Carbonates alcalins. Les carbonates alcalins sont sans action sur le sulfure de cuivre à toute température; mais lorsqu'il y a contact de charbon ils le décomposent en partie comme les alcalis caustiques. L'élévation de la température favorise singulièrement la désulfuration; mais celle-ci n'est jamais complète. — Les mélanges suivans,

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulfure de cuivre... | 9g,92 | — 1at | — | 9,92 | — 1at | — | 9,92 | — 1at |
| Carbonate de soude. | 39,96 | — 3 | — | 13,32 | — 1 | — | 19,98 | — 1½ |
| Charbon..... | 4,00 | | | 2,00 | | | 5,50 | |

chauffés à 50°, ont donné :

Le premier, 4g,9 de cuivre et une matte homogène noire et matte; — le deuxième, 7g de cuivre et une scorie d'un rouge-brun; — et le troisième, 5g,4 de cuivre et une scorie d'un brun foncé et mat.

Dans un creuset brasqué, à 150°, les deux mélanges suivans :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sulfure de cuivre... | 9,92 | — 1at | 9,92 | — 1at |
| Carbonate de soude. | 6,66 | — ½ | 39,96 | — 3 |

ont donné :

Le premier, 3g,8 de cuivre et une matte cristalline

Digitized by Google

qui ressemble à du sulfure d'antimoine : la moitié du sulfure a été décomposée ; — le second, un culot de cuivre pesant 7g,5, surmonté d'une petite scorie noire, spongieuse et friable ; et toute la brasque était imprégnée de carbonate de soude. Dans cette expérience la désulfuration a été presque complète.

La potasse perlasse décompose en partie le sulfure de cuivre, parce qu'elle contient toujours une certaine quantité de potasse caustique ; mais avec 6 p. de cette matière alcaline le sulfure de cuivre ne donne encore que 0,40 de cuivre rouge, c'est-à-dire à peu près la moitié de ce qu'il contient, et l'on n'en obtient pas davantage avec une plus forte proportion de flux. Potasse perlasse.

La baryte et la chaux caustique décomposent partiellement le sulfure de cuivre comme les alcalins, du moins en présence du charbon ; mais le cuivre rouge qui se sépare reste disséminé en grenailles dans le sulfure double, parce que celui-ci, étant toujours mêlé d'une certaine quantité de baryte ou de chaux, n'entre pas en pleine fusion, même à la température de 150° p. Baryte. Chaux.

Le nitre agit vivement sur le sulfure de cuivre à la chaleur rouge naissant. Quand le nitre est précisément en quantité suffisante pour convertir le soufre en acide sulfurique, c'est-à-dire dans la proportion de 2 atomes (127) pour 1 atome de sulfure (100), et qu'il n'y a pas contact d'air, on obtient tout le cuivre à l'état métallique, et une scorie uniquement composée de sulfate de potasse ; mais il est difficile d'arriver précisément à ce résultat, surtout lorsqu'on opère à creuset ouvert. La déflagration est très vive, et pour la tempérer il faut ajouter au mélange une assez grande quantité de carbonate alcalin. Quand le nitre est en excès, la scorie contient du protoxide de cuivre. Nitre.

Le sulfure et le sulfate de cuivre réagissent l'un sur l'autre à une température peu élevée, et se convertissent en cuivre métallique, avec dégagement d'acide sulfureux lorsqu'on les mêle ensemble dans la proportion de 1 atome de sulfure (9925) pour 1 atome de sulfate anhydre (9968) : Sulfate de cuivre.

Digitized by Google

si l'on double la proportion du sulfate, le mélange produit du deutoxide pur; si l'on emploie une proportion intermédiaire, c'est-à-dire 1 $\frac{1}{2}$ atome pour 1 atome de sulfure, le résultat de la réaction est du protoxide de cuivre.

Sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb attaque en même temps les deux élémens du sulfure de cuivre; en sorte qu'il ne résulte jamais de cuivre rouge ni d'alliage de cuivre et de plomb de la réaction de ces deux substances. Il se forme une matte qui paraît contenir du sulfure de plomb, et une scorie rouge composée d'oxide de plomb et de protoxide de cuivre, et il se dégage de l'acide sulfureux. Pour que tout le sulfure de cuivre fût décomposé, il faudrait le mêler avec sept fois son poids au moins de sulfate de plomb, et il résulterait de ce mélange une scorie formée d'oxide de plomb et de protoxide de cuivre.

Sulfures alcalins.

Le sulfure de cuivre a grande tendance à se combiner avec les sulfures des métaux alcalins et avec tous les sulfures métalliques. On obtient facilement les sulfures doubles alcalins en chauffant des mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate alcalin dans des creusets brasqués.

Sulfure de barium.

Le sulfure de cuivre et de barium, préparé ainsi à la température de 150° p., et composé de :

| | |
|---|---|
| Sulfure de cuivre.... | 0,55 |
| Sulfure de barium... | 0,45 |

est compacte, fragile, lamelleux, d'un gris de plomb éclatant, et ressemble à la galène.

Sulfure de calcium.

Le sulfure de cuivre et de calcium, composé de :

| | |
|---|---|
| Sulfure de cuivre.... | 0,67 |
| Sulfure de calcium... | 0,33 |

est bulleux, à cassure grenue et cristalline, d'un gris métallique bleuâtre, et il a quelque ressemblance avec le sulfure d'antimoine.

Sulfures métalliques.

Le sulfure de cuivre se combine facilement, et à une chaleur peu élevée, avec les sulfures de fer, de plomb, d'étain, d'antimoine, etc. Il se trouve combiné en diverses proportions avec ces différens sulfures dans la nature; il a particulièrement une affinité très grande pour le sulfure de fer.

Digitized by Google

Le sulfure double de cuivre et d'étain, composé de : Sulfure d'étain.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfure de cuivre... | 0,346 | — | 1$^{at}$ |
| Sulfure d'étain..... | 0,654 | — | 2 |

est très fusible, d'un gris de plomb, cristallin, à très grandes lames éclatantes.

2° *Deutosulfure.* — Lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré une dissolution de deutoxide de cuivre, le dépôt brun qui se forme est un *deutosulfure* qui correspond au deutoxide, et qui est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,6223 | — | 100 | $\dot{C}u$ |
| Soufre.. | 0,3777 | — | 50,84 | |

Lorsqu'on le laisse, humide, exposé à l'air, il absorbe promptement de l'oxigène; desséché, il est noir. Il est insoluble dans les hydro-sulfates. — La chaleur le décompose aisément, et l'amène à l'état de protosulfure en vaporisant la moitié du soufre qu'il contient.

3°. *Persulfures.*—Si l'on ajoute à une dissolution de cuivre un hydro-sulfate alcalin sulfuré, il se fait un précipité brun de foie, qui devient noir en séchant. Ce précipité est un sulfure de cuivre dont la composition correspond à celle du sulfure alcalin employé. Il se dissout dans les carbonates alcalins, qu'il colore en brun jaunâtre.

*Sulfate.* — Le *sulfate neutre de deutoxide de cuivre* est d'un très beau bleu. Il cristallise en parallélépipède oblique. — Il est soluble dans 4 p. d'eau f. et dans une très petite quantité d'eau b. — Une chaleur modérée lui fait perdre son eau de cristallisation et le change en une poudre d'un blanc bleuâtre; la chaleur blanche le décompose totalement, avec dégagement d'acide sulfureux et d'oxigène : le résidu est du deutoxide pur. — A la chaleur rouge le gaz hydrogène le réduit en cuivre métallique. — Lorsqu'on le chauffe avec du charbon il se change en protosulfure $\dot{C}u$. — Il est décomposé par le cuivre métallique à une chaleur peu élevée. Lorsqu'on emploie 3$^{at}$ de cuivre rouge pour 1$^{at}$ de sulfate anhydre (1187 par 997) la décomposition est complète, et le résidu est du protoxide pur. — Il est isomorphe avec les sulfates de fer, de cobalt, Caractères.

Digitized by Google

de nickel et de zinc, et il peut se combiner en toutes sortes de proportions avec ces sels. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre.. | 0,318 | — 0,497 | — 100 | |
| Acide sulfurique..... | 0,321 | — 0,503 | — 101,02 | $CuS^3$. |
| Eau..... | 0,361 | — ..... | — ..... | |

Le vitriol d'Admonde est un sulfate double composé ordinairement de :

| | | |
|---|---|---|
| Sulfate de cuivre.... | 0,16 | 1,00 |
| Sulfate de fer..... | 0,37 | |
| Eau..... | 0,47 | |

Usages. On fait une très grande consommation du sulfate de cuivre dans les arts, principalement pour la teinture ; on en emploie beaucoup aussi pour chauler les blés.

Préparation. On le prépare, 1°. en grillant des pyrites cuivreuses à une chaleur modérée, et lavant la matière grillée dans l'eau : on obtient presque toujours de cette manière un sulfate double contenant du fer, ou même un sulfate triple contenant du fer et du zinc : ces sels sont recherchés pour certains usages particuliers ;

2°. En grillant du sulfure de cuivre artificiel et lavant : on remarque que les liqueurs, abandonnées à elles-mêmes, laissent déposer au bout d'un certain temps une petite quantité de cuivre métallique. Il paraît qu'elles contiennent du sulfate de protoxide qui se décompose spontanément en cuivre métallique et sulfate de deutoxide. La matière lavée renferme, outre le sulfure non grillé, de l'oxide de cuivre et du sous-sulfate, sel qu'on transforme en sulfate neutre en l'arrosant avec de l'acide sulfurique.

3°. M. Bérard arrose des grenailles de cuivre rouge avec de l'acide sulfurique étendu ; puis il transvase l'acide et laisse le cuivre humecté exposé à l'air ; l'oxidation a promptement lieu aux dépens de l'oxigène atmosphérique. Au bout d'un certain temps il remet l'acide sur les grenailles oxidées, pour dissoudre l'oxide ; puis il décante de nouveau pour remettre les grenailles décapées au contact de l'air, etc.

4°. On obtient maintenant une très grande quantité de sulfate de cuivre dans les ateliers où l'on sépare l'or de

Digitized by Google

l'argent et du cuivre par le moyen de l'acide sulfurique concentré.

Le *sous-sulfate de deutoxide* CuS est vert, et insoluble dans l'eau.

*Séléniures.* — Le *protoséléniure* est gris d'acier, fusible au-dessous de la chaleur rouge. Il se grille difficilement, en abandonnant du sélénium. Le *deutoséléniure* obtenu en faisant passer du gaz hydro-sélénique à travers une dissolution de deutoxide de cuivre est floconneux et noir; il devient gris par la dessiccation, et prend l'éclat métallique sous le frottement; la chaleur rouge en dégage la moitié du sélénium qu'il contient. Caractères.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphures.* — Le cuivre et le phosphore peuvent se combiner en un grand nombre de proportions; mais on n'a encore examiné avec soin que trois phosphures, qui sont composés comme il suit :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.... | 0,658 — 3$^{at}$ | 0,801 — 2$^{at}$ | 0,752 — 3$^{at}$ |
| Phosphore. | 0,142 — 1 | 0,199 — 1 | 0,248 — 2 |

On obtient le premier, selon M. H. Rose, en faisant passer de l'hydrogène phosphoré inflammable à l'air, sur du sulfure ou sur du protochlorure de cuivre chauffé à la chaleur rouge. — Le second se produit quand on chauffe du cuivre avec un excès de mélange phosphurant, ou quand on réduit le phosphate neutre par le charbon; il est d'un gris-blanc éclatant, très fragile, à structure sensiblement lamelleuse; fusible à la chaleur rouge. L'acide muriatique ne l'attaque pas, et il est inaltérable par les carbonates alcalins et par le flux noir. Il paraît contenir la proportion *maximum* de phosphore que puisse renfermer un phosphure fondu. Selon M. Dulong, c'est le même phosphure qui se forme lorsqu'on fait passer du phosphore sur du cuivre rouge chauffé à environ 400°. — On obtient le troisième, selon M. H. Rose, en faisant passer de l'hydrogène phosphoré inflammable à l'air, sur du deutochlorure de cuivre chauffé au rouge. Caractères.

Digitized by Google

Le gaz hydrogène phosphuré précipite les dissolutions de cuivre; les précipités sont de nature variable selon le degré de concentration de la liqueur, et souvent ils ne consistent qu'en cuivre métallique pur.

Une très petite quantité de phosphore rend le cuivre extrêmement dur et propre à faire des instrumens tranchans.

Caractères. *Phosphate.* — Le phosphate obtenu en précipitant un sel de deutoxide de cuivre par le phosphate de soude est gélatineux et d'un vert bleuâtre. Desséché à l'air il est bleuâtre. Par la calcination il perd 0,15 d'eau sans changer de couleur. Chauffé dans un creuset brasqué il produit environ 0,50 de phosphure. — Il est soluble dans les acides forts et dans l'ammoniaque, totalement décomposé par les alcalis fixes et par leurs carbonates. — Il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre . . | 0,624 — | 100 | $Cu^3 P^5$. |
| Acide phosphorique. . | 0,376 — | 60,25 | |

Il y a plusieurs phosphates de cuivre parmi les minéraux.

Préparation. *Arséniures.* — Il est difficile de combiner directement l'arsenic avec le cuivre, parce que la plus grande partie de ce gazolite se volatilise avant que la combinaison ait pu avoir lieu; mais on prépare facilement un arséniure saturé d'arsenic en chauffant avec un flux réductif soit de l'arséniate de cuivre, soit un mélange de cuivre métallique et d'acide arsénieux. On peut employer, par exemple, 10 de cuivre, 20 d'acide arsénieux, et 60 de flux noir; ou 10 de cuivre, 20 d'acide arsénieux, 20 de carbonate de soude et 5 d'amidon. — Cet arséniure est gris éclatant, très cassant, cristallin, fusible à la chaleur rouge, inaltérable par la chaleur la plus élevée. — Il est composé de :

Caractères.

Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre... | 0,625 — | 100 | $Cu^2 As$. |
| Arsenic. . | 0,375 — | 59,99 | |

Lorsqu'on fait fondre cet arséniure avec du cuivre, en proportion quelconque, on obtient des culots d'apparence homogène, sans qu'il se sépare la plus petite grenaille de cuivre rouge; il est probable que ces culots sont des mélanges intimes de cuivre et d'un sous-arséniure défini. 1 p. d'arséniure $Cu^2As$, et 4 p. de cuivre, par exemple, donnent

Digitized by Google

un culot qui contient 0,075 d'arsenic, et qui est demi ductile, d'un gris rougeâtre, à cassure un peu fibreuse, et susceptible de prendre un très beau poli. — Par le grillage les arséniures de cuivre se changent en arséniates de deutoxide très basiques, et laissent dégager une grande quantité d'acide arsénieux. — Ils n'éprouvent aucune altération de la part des carbonates alcalins et du flux noir. — Le nitre en fusion les attaque vivement, et acidifie tout l'arsenic avant de commencer à oxider le cuivre; en sorte qu'en employant une proportion convenable de ce sel, on peut séparer tout le cuivre à l'état de pureté d'un arséniure quelconque. — Lorsqu'on chauffe un arséniure de cuivre avec de l'oxide ou de l'arséniate de cuivre, il y a réaction et décomposition réciproques à la chaleur rouge; et si les deux substances mélangées sont entre elles dans un certain rapport, tout l'arsenic se dégage à l'état d'acide arsénieux, et tout le cuivre reste à l'état métallique et parfaitement pur. Ainsi, avec

Grillage.

Alcalis.

Nitre

Oxide de cuivre.

10 d'arséniure de cuivre $Cu^2As$,
6 de deutoxide,

on obtient 10,9 de cuivre. Avec

10 d'arséniure $Cu^2As$,
6 d'arséniate de deutoxide $Cu^2As^5$,

on obtient 9,2 environ, pourvu toutefois que l'on opère en vase parfaitement clos; car quand la fusion se fait dans des creusets, l'air grille une partie de l'arséniure et en dégage beaucoup d'arsenic, et il faut beaucoup moins de deutoxide ou d'arséniate pour que les mélanges se convertissent en cuivre pur : on conçoit d'ailleurs que l'oxidation est d'autant plus grande que l'on agit sur de plus petites masses. L'expérience a montré que lorsque l'on n'emploie que 10 grammes d'arséniure $Cu^2As$, il ne faut, pour opérer sa décomposition complète dans des creusets, que 4 grammes de deutoxide et 7 grammes d'arséniate $Cu^2As^5$. — Si l'on mettait un excès d'arséniate, le résultat de la réaction serait du cuivre rouge et de l'arséniate de protoxide.

Les arséniures de cuivre se combinent avec les *sulfures*

Digitized by Google

*de cuivre,* ainsi qu'avec les arséniures et les sulfures de divers autres métaux. On trouve dans la nature un grand nombre de ces sortes de combinaisons.

Caractères. *Arséniate.* — L'*arséniate de cuivre,* obtenu en précipitant un sel de deutoxide par un carbonate alcalin, est gélatineux et d'un bleu clair ; il conserve cette couleur après qu'il a été desséché à l'air. Par la calcination il perd environ 0,2 d'eau, et il devient d'un vert sale. — Il est très fusible. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre.. | 0,508 — | 100 | $Cu^3 As^5$. |
| Acide arsénieux..... | 0,492 — | 96,8 | |

Il contient 0,407 de cuivre et 0,277 d'arsenic.

Préparation. On prépare aisément l'arséniate neutre $Cu^2As^5$ en ajoutant à la dissolution nitrique de 1 atome d'oxide de cuivre, 1 atome d'acide arsénique, et évaporant à sec, pour chasser l'acide nitrique. — Ce sel est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre.. | 0,408 — | 100 | $Cu^2 A^5$. |
| Acide arsénieux..... | 0,598 — | 145,20 | |

Les arséniates de cuivre sont très solubles dans l'acide nitrique, même à froid. Ils sont décomposés par les alcalis fixes et leurs carbonates, et solubles dans l'ammoniaque.

Flux noir. Lorsqu'on fond un arséniate de cuivre avec un excès de flux noir, il se réduit en arséniure, sans qu'il se dégage d'arsenic ; mais quand le flux ne contient pas assez de charbon pour réduire l'acide arsénique et le deutoxide de cuivre à l'état métallique, il se sépare du cuivre rouge ; néanmoins la présence de l'alcali mettant obstacle à la volatilisation de l'acide arsénieux, il se forme toujours de l'arséniure en même temps.

Charbon. Lorsqu'on chauffe un arséniate avec un excès de charbon il se réduit en arséniure de la même manière que lorsqu'on le fond avec un excès de flux noir. La même réduction a encore lieu quand on cémente une petite quantité d'arséniate dans un creuset brasqué ; mais il se dégage toujours une certaine quantité d'acide arsénieux. Ainsi 10 grammes d'arséniate $Cu^2As^5$, chauffés dans un

Digitized by Google

creuset brasqué, ne donnent que 4g20 d'arséniure, tandis qu'avec 30 grammes de flux noir ils en produisent 5g30. Quand on réduit par cémentation une masse un peu considérable d'arséniate le résultat est différent; on obtient du cuivre rouge très pur, et il se forme de l'arsénite de protoxide très fusible qui pénètre à travers la brasque et s'y réduit.

*Arsénite de deutoxide.* — La belle couleur connue sous le nom de *vert de Scheel* est un *arsénite de deutoxide de cuivre hydreux* que l'on prépare par *voie humide* en précipitant du deutoxide de cuivre par un arsénite alcalin.

*Arséniates* et *arsénites de protoxide.* — Le deutoxide de cuivre ne peut pas exister en combinaison, sous l'influence de la chaleur rouge, avec l'acide arsénieux; il est ramené par cet acide à l'état de protoxide, et l'oxigène qu'il perd convertit une partie de l'acide arsénieux en acide arsénique; la réaction produit donc des *arséniates de protoxide* mêlés ou non d'*arsénites* de la même base, ou d'arséniate de deutoxide. Ces composés sont d'un rouge plus ou moins foncé, et très fusibles. Ils traversent les creusets dans lesquels on les prépare, plus rapidement que la litharge.

| | | |
|---|---|---|
| | 4at de deutoxide de cuivre.... | 19,8 |
| et | 1 d'acide arsénieux..... | 12,4 |

produisent l'arséniate $Cu^3\ As^5$.

| | |
|---|---|
| 2at deutoxide de cuivre..... | 9,9 |
| 1 acide arsénieux..... | 12,4 |

produisent le composé double à base de protoxide de cuivre $Cu\ As^5$, $Cu\ As^3$; enfin avec

| | | |
|---|---|---|
| | 8at deutoxide de cuivre... | 39,6 |
| et | 1 acide arsénieux..... | 12,4 |

on a l'arséniate double de protoxide et de deutoxide $Cu^{12}As^{10} + Cu^6As^5$.

*Azoture.* — Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec sur du cuivre chauffé dans un tube, ce métal est profondément altéré sans cependant augmenter sensiblement de

Digitized by Google

poids. Il perd jusqu'à un tiers de sa densité; il prend un aspect nacré et cristallin, et il devient plus écailleux, plus poreux, et présente la couleur grise, jaune, verdâtre, orangée, rose ou pourpre, selon les circonstances. M. Despretz pense qu'à une certaine époque de l'opération le cuivre absorbe une certaine quantité d'azote, mais que plus tard il abandonne ce gaz.

*Nitrate.* — Le *nitrate* cristallise en longs parallélépipèdes d'un beau bleu. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool. Il se fond à une chaleur médiocre dans son eau de cristallisation; puis, quand on le chauffe plus fortement, il se change d'abord en sous-sel, et se décompose ensuite tout-à-fait en laissant du deutoxide pur. Il détone faiblement sur les charbons.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés.*

Caractères. *Chlorures.* — 1°. Le *deutochlorure anhydre* est d'un brun jaunâtre. Lorsqu'on le chauffe à une température qui dépasse 200° il donne du chlore et se transforme en protochlorure. — Il est déliquescent et soluble dans l'alcool, auquel il donne la propriété de brûler avec une flamme d'un très beau vert. — Ses dissolutions dans l'eau sont bleues quand elles sont étendues, et vertes quand elles sont concentrées. Par une évaporation ménagée elles fournissent des cristaux prismatiques allongés, verts, de chlorure hydreux. Il donne avec les chlorures alcalins des composés bleus cristallisables. — Le chlorure anhydre est composé de :

Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,472 | — 100 | $Cu\,Cl^2$ |
| Chlore.. | 0,528 | — 111,86 | |

On l'obtient en dissolvant du cuivre dans l'eau régale contenant un excès d'acide muriatique, et évaporant à sec.

Caractères. 2°. *Le protochlorure anhydre* est d'un blanc ambré, demi transparent, fusible au-dessous de la chaleur rouge en un liquide brun qui se prend par refroidissement en une masse transparente d'un jaune de succin. — Chauffé au contact de l'air il répand des vapeurs, probablement parce qu'il se volatilise en partie en même temps qu'il se décompose

Digitized by Google

par le grillage. — Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique, avec dégagement de gaz nitreux. — L'acide muriatique le dissout sans l'altérer; la dissolution concentrée est brune; elle fournit par évaporation en vase clos des cristaux tétraédriques blancs; l'eau f. en précipite le chlorure sous forme d'une poudre blanche; l'eau b. y forme un précipité orangé qui est un composé de protoxide et de protochlorure, susceptible d'être changé en protoxide pur par un long lavage à l'eau b. — Les alcalis fixes caustiques en précipitent de l'hydrate de protoxide couleur orange, et les carbonates alcalins, un carbonate de protoxide de même couleur. — L'ammoniaque redissout le précipté qu'elle y forme d'abord. Elle dissout également le protochlorure anhydre. Les dissolutions sont incolores. — La dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide muriatique est très avide d'oxigène : c'est un désoxidant presque aussi énergique que le protochlorure d'étain. Elle verdit à l'air et se change en deutochlorure. Elle précipite l'or de ses dissolutions. Elle fait passer l'acide molybdique au bleu. Elle donne avec les sels de deutoxide de mercure un précipité blanc de protochlorure de mercure; elle ramène les deux sels de peroxide de fer à l'état de peroxide, etc.

On obtient le protochlorure de plusieurs manières : — 1°. en faisant passer du chlore gazeux sur du cuivre métallique chauffé au rouge; — 2°. en chauffant en vase clos du cuivre métallique et du sublimé corrosif; — 3°. en traitant du cuivre métallique très divisé par de l'acide muriatique bouillant; — 4°. en traitant par de l'acide muriatique concentré un mélange de 1 atome de cuivre métallique et 1 atome de deutoxide de cuivre, et évaporant pour chasser l'excès d'acide; — 5°. en faisant digérer des tournures de cuivre dans une dissolution de deutochlorure tenue à l'abri du contact de l'air, et jusqu'à ce que la décoloration soit complète, et précipitant par l'eau. Préparation.

Lorsqu'on chauffe de l'oxide de cuivre avec du sel ammoniac il se dissout rapidement en se changeant en chlorure, et il se produit une liqueur brune qui bout en

Digitized by Google

éprouvant un boursouflement excessif, et qui se décompose à la chaleur rouge en laissant du cuivre métallique.

Composition. Le protochlorure de cuivre est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide.. | 0,6413 | — 100 | Cu Cl. |
| Chlore. | 0,3587 | — 55,93 | |

Les deux chlorures de cuivre sont complètement réduits par le gaz hydrogène.

*Oxi-chlorures.* — Le deutoxide et le deutochlorure de cuivre se combinent en plusieurs proportions et constituent des *oxi-chlorures.* — Ces composés sont d'un très beau vert ou bleus quand ils contiennent de l'eau, bruns de foie quand ils sont anhydres. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides et dans l'ammoniaque. — Ils se forment dans plusieurs circonstances.

On les obtient en dissolvant du carbonate de cuivre dans de l'acide hydro-fluorique,

1°. Quand on laisse exposé à l'air du protochlorure humecté ; — 2°. quand on laisse exposé à l'air de la limaille de cuivre humectée de sel marin ou d'acide muriatique ; — 3°. quand on précipite en partie seulement une dissolution de deutochlorure par un alcali, etc. L'oxi-chlorure préparé par les deux derniers moyens est ce qu'on nomme le *vert de Brunswick;* il contient 2 atomes d'oxide pour 1 atome de chlore. On l'emploie dans la peinture.

Caractères. *Brômures.* — 1°. Le *protobrômure* est d'un gris verdâtre cristallin, fusible, volatil, et décomposable par le grillage. — Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et l'acide sulfurique même concentré et bouillant; soluble dans l'acide muriatique, décomposé par l'acide nitrique, et soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme une combinaison cristallisable. — Il est composé de :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,4472 | $CuBBr^2$ |
| Brôme.. | 0,5528 | |

Caractères. 2°. Le *deutobrômure* se dissout dans l'eau, qu'il colore en vert. La liqueur devient brun-marron par concentration ; évaporée à sec elle laisse un résidu gris métallique, semblable à de la plombagine et déliquescent. Ce résidu aban-

Digitized by Google

donne du brôme à la chaleur sombre, et se change en protobrômure.

*Iodures.* — 1°. Le *protoiodure* obtenu par *voie humide* est pulvérulent, blanc, et insoluble dans l'eau. — Il se fond aisément avant la chaleur rouge, et se prend en masse écailleuse, brunâtre par le refroidissement. — Il est décomposé avec dégagement d'iode par le peroxide de manganèse et par tous les oxides qui cèdent facilement leur oxigène. — Il peut former avec l'ammoniaque une combinaison d'un beau bleu, susceptible de cristalliser. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,333 | Cu $I^2$ |
| Iode.... | 0,867 | |

2°. Le *deutoiodure* n'existe pas. Lorsqu'on mêle à un sel de deutoxide de cuivre un iodure alcalin, il se précipite du protoiodure de cuivre, et une partie de l'iode devient libre. Si l'on veut précipiter tout l'iode à l'état de combinaison avec le cuivre, il faut ajouter à la dissolution du fer métallique, ou mieux du protosulfure de fer en excès.

*Fluorures.* — Le *deutofluorure* est d'un bleu clair, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'acide fluorique. L'eau le décompose par digestion en fluorure acide soluble, et en oxi-fluorure insoluble vert qui contient 1 atome de fluorure et 1 atome d'oxide. — Le fluorure de cuivre forme des composés solubles cristallisables avec un grand nombre d'autres fluorures. Caractères.

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbures.* — Nous avons déjà dit que l'on soupçonnait que le cuivre fondu au milieu du charbon absorbait une certaine quantité de carbone. Quelques chimistes considèrent aussi comme un carbure le résidu de la calcination du cyanure.

*Carbonates.* — Le *carbonate de protoxide* est de couleur orange. Il se conserve bien dans l'eau; mais il bleuit à l'air. L'acide sulfurique le dissout avec effervescence, formation de sulfate de deutoxide et dépôt de cuivre métallique. Il est insoluble dans les carbonates alcalins.



Digitized by

On connaît trois *carbonates de deutoxide :*

1°. Le *carbonate anhydre :* il est brun ; on l'a trouvé natif dans l'Indostan, et on l'obtient en faisant bouillir dans l'eau un carbonate hydreux ;

2°. Le *carbonate bleu ;* on l'obtient en précipitant un sel de cuivre à froid, par un carbonate alcalin neutre et en faisant dessécher lentement le précipité à l'abri du contact de l'air et de la lumière : c'est la base de la couleur qu'on appelle *cendres bleues ;*

3°. Le *carbonate vert :* il se forme lorsqu'on précipite un sel de cuivre à chaud par un carbonate alcalin, ou lorsqu'on expose le carbonate à l'action de l'air et de la lumière.

Lorsqu'on chauffe graduellement dans un tube du verre, du carbonate bleu, ou lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il se change d'abord en carbonate vert, puis en carbonate brun anhydre, et enfin en deutoxide pur. — Ces trois carbonates se dissolvent aisément dans l'ammoniaque caustique et dans son carbonate. — Ils peuvent former des composés cristallisables avec les carbonates de potasse et de soude. — Ils sont composés comme il suit :

Composition.

| | Anhydre. | Bleu. | Vert. |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. | 0,7826 | 0,6912 | 0,7184 |
| Acide carbonique.. | 0,2174 | 0,2560 | 0,1995 |
| Eau..... | ..... | 0,0528 | 0,0821 |
| | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |
| | Cu Ca. | 2 Cu Ca² + Cu Aq. | Cu Ca + ½ Aq. |

Le carbonate bleu en devenant vert perd le quart de son acide carbonique et absorbe une demi-fois autant d'eau qu'il en contient.

Composition.

Le carbonate neutre de cuivre Cu Ca² serait composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre... | 0,643 | — | 100 |
| Acide carbonique..... | 0,357 | — | 55,5 |

Digitized by Google

*Oxalate.* — L'*oxalate de deutoxide* est d'un vert bleuâtre, pulvérulent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide oxalique et dans l'oxalate d'ammoniaque. Caractères.

*Acétates.* — L'*acétate neutre de deutoxide* est d'un vert bleuâtre. Il cristallise en pyramides tétraèdres tronquées. Il est légèrement efflorescent. — Il est soluble dans 5 p. d'eau b. et dans une beaucoup moindre quantité d'eau f. — Il est complètement décomposé par une longue ébullition dans l'eau; l'acide acétique se dégage, et il reste du deutoxide anhydre pur. — Il est soluble dans l'alcool. Caractères.

Le *verdet* ou *vert-de-gris,* que l'on prépare en exposant des lames de cuivre à la vapeur du vinaigre, est un sous-acétate qui contient des proportions variables d'eau. L'eau le décompose en sel neutre qui se dissout, et en un sel insoluble très basique.

*Succinate, benzoate.* — Le *succinate* et le *benzoate de deutoxide* sont insolubles dans l'eau, mais un peu solubles dans un excès d'acide. Caractères.

## ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

### § 1er. — Alliages.

*Chrôme.* — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,912 | — | 9at |
| Chrôme. | 0,088 | — | 1 |

est malléable et plus dur que le cuivre. Il a la même couleur que ce métal, et il prend un grand éclat lorsqu'on le polit.

*Tungstène.* — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,80 | — | 12at |
| Tungstène.. | 0,20 | — | 1 |

est absolument semblable au précédent.—L'alliage que l'on obtient en chauffant dans un creuset brasqué, à 150° p., un mélange de 2 atomes de deutoxide de cuivre et 1 atome d'acide tungstique, et qui contient par conséquent :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,40 | — | 2at |
| Tungstène.. | 0,60 | — | 1 |

ne se fond pas complètement, et donne un culot scoriforme d'un rouge de cuivre, demi ductile et dur.



Digitized by Google

En chauffant dans un creuset brasqué, à 150° p., un mélange de 383 de wolfram en poudre et de 506 de cuivre rouge, on obtient un alliage quadruple composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.... | 0,662 | — | 16$^{at}$ |
| Tungstène. | 0,216 | — | 2 |
| Fer..... | 0,091 | — | 3 |
| Manganèse. | 0,031 | — | 1 |
| | 1,000 | | |

Cet alliage est demi ductile, très dur, susceptible de prendre un beau poli, et d'un rouge aussi foncé que le cuivre pur. Il est probable qu'en augmentant un peu la proportion du cuivre on aurait un alliage tout-à-fait malléable, aussi beau que le cuivre, plus dur et beaucoup moins fusible.

*Molybdène.* — L'alliage composé de

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,87 | — | 9$^{at}$ |
| Molybdène.. | 0,13 | — | 2 |

est fusible à 150° p., ductile, plus dur et de la même couleur que le cuivre pur.

*Manganèse.* — Nous avons préparé différens alliages de cuivre et de manganèse en chauffant dans un creuset brasqué, à 150° p., les mélanges suivans :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse.. | 4$^{g}$,46. 1$^{at}$ | — 8$^{g}$,92. 1$^{at}$ | — 8$^{g}$,92. 1$^{at}$ | —17$^{g}$,84. 1$^{at}$ |
| Cuivre métallique..... | 31,64.8 | —31,64. 4 | —15,82.2 | —15,82.1 |
| Charbon..... | 0,50. | — 1,00. | — 1,00. | — 2,00. |
| Borax..... | 0,50. | — 1,00. | — 1,00. | — 1,00. |
| | 37,10. | 42,56. | 26,74. | 36,66. |

Le premier mélange a donné 34 grammes d'alliage surmonté d'une petite scorie vitreuse verdâtre. L'alliage était compacte, d'un gris-blanc nuancé de rouge, parfaitement ductile, très tenace, à cassure grenue et écailleuse : il devait contenir environ 0,10 de manganèse. — Le second mélange a donné 37 grammes d'alliage, enveloppé d'une pellicule vitreuse verte. L'alliage était d'un gris de platine, ductile, tenace, et susceptible de prendre un beau poli :

Digitized by Google

il devait contenir un peu moins de 0,817 de cuivre (4 atomes), et un peu plus de 0,183 de manganèse (1 atome). — Il est résulté du troisième mélange un alliage absolument semblable au précédent, pesant 20 grammes, et qui devait contenir un peu moins de 0,691 de cuivre (2 atomes), et un peu plus de 0,309 de manganèse (1 atome). — Enfin le quatrième mélange a donné un alliage bien fondu, d'un gris de fer, ductile, très tenace, à cassure écailleuse et un peu fibreuse, susceptible de prendre un très beau poli. Il exhalait l'odeur de l'hydrogène sous l'insufflation de l'haleine. Il devait contenir un peu moins de 0,60 de cuivre (4 atomes), et un peu plus de 0,40 de manganèse (3 atomes).

Ainsi tous les alliages de cuivre et de manganèse sont ductiles. Les deux métaux ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre; car dans les expériences précédentes, sans la présence du cuivre, il ne se serait réduit qu'une très petite quantité de manganèse. Remarque.

*Cobalt.* — 15g,83 cuivre métallique.. 2at
9,38 protoxide de cobalt. 1

chauffés dans un creuset brasqué, à 150° p., produisent un alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,682 | — | 2at |
| Cobalt.. | 0,318 | — | 1 |

Cet alliage est compacte, ductile, tenace, d'un blanc un peu nuancé de rouge, susceptible de prendre un très beau poli, fortement magnétique.

*Nickel.* — L'alliage de cuivre et de nickel, composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,682 | — | 2at |
| Nickel.. | 0,318 | — | 1 |

et préparé comme l'alliage de cobalt dont il vient d'être question, est fusible, ductile, tenace, d'un beau gris de platine, un peu cristallin à la surface, très légèrement magnétique.

*Nickel* et *zinc.* — En Chine on fait un très grand usage des alliages de cuivre, de nickel et de zinc. Ces alliages portent les noms de *pak-fung*, *toutenague* et *cuivre blanc*.

Digitized by Google

On s'en sert aussi depuis quelques années en Allemagne; on les nomme *cuivre blanc, argentan, maillechort*, etc.

Selon M. Fife, le *toutenague chinois* est presque aussi blanc que l'argent. Il prend un superbe poli. Il est malléable à froid et jusqu'à la chaleur rouge, et l'on peut le réduire en feuilles et en fils très minces; mais il devient très fragile à la chaleur blanche. Il est très sonore quand il a été convenablement recuit. Sa densité est d'environ 8,48. Il est composé de :

| | Selon Engelstrœm. | | Selon M. Fife. |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,438 | — | 0.404 |
| Nickel.. | 0,156 | — | 0,316 |
| Zinc.... | 0,406 | — | 0,254 |
| Fer..... | ..... | — | 0,026 |
| | 1,000 | | 1,000 |

M. Dick-Lander croit que le toutenague et le cuivre blanc sont deux alliages différens, et que l'analyse de M. Fife se rapporte au cuivre blanc. — M. Lander dit que le cuivre blanc n'est employé que par les Chinois, et que l'importation en est défendue; mais que le toutenague est un objet de commerce étendu avec les Indiens, qui l'allient au cuivre pour faire leurs ustensiles de ménage. Selon M. Lander, le toutenague est grisâtre et fragile; sa cassure ressemble à celle d'un fer de mauvaise qualité; le son en est lourd.

Le *cuivre blanc d'Allemagne* se prépare avec le nickel que l'on extrait du speiss qui provient des fabriques de bleu de cobalt. Comme il reste toujours dans le nickel une certaine quantité d'arsenic, les alliages dans lesquels on le fait entrer sont beaucoup moins ductiles que ceux de la Chine.

Selon M. Frick, en fondant ensemble,

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,534 | ou | 0,500 |
| Nickel.. | 0,175 | | 0,187 |
| Zinc.... | 0,291 | | 0,313 |
| | 1,000 | | 1,000 |

on obtient des alliages aussi blancs que l'argent à 18 karats, plus durs, et ductiles. Ils se couvrent de vert-de-gris lors-

Digitized by Google

qu'on les laisse exposés à l'air avec le contact des acides, mais pas plus que l'argent à 18 karats. On les emploie pour fabriquer des vases, des flambeaux, des éperons, etc., et même pour des ustensiles de table.

Selon M. Gersdorff, les alliages composés comme il suit :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,50 | 0,55 | 0,60 | 0,57 |
| Nickel.. | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| Zinc.... | 0,25 | 0,25 | 0,20 | 0,20 |
| Plomb.. | .... | .... | .... | 0,03 |
| | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

sont propres, le premier à la fabrication des cuillères, fourchettes, etc.; le deuxième, à faire des garnitures de couteaux, mouchettes, etc.; le troisième, à préparer les objets qui nécessitent le laminage; et le dernier, à fabriquer les objets qui doivent être soudés, tels que les chaudières, les éperons, etc.

L'addition de 0,020 à 0,025 de fer ou d'acier rend les alliages beaucoup plus blancs, mais en même temps plus durs et plus aigres.

Le *maillechort*, alliage blanc d'argent que l'on fabrique à Paris, est composé de :

| | |
|---|---|
| Cuivre..... | 0,650 |
| Nickel..... | 0,168 |
| Zinc..... | 0,130 |
| Fer..... | 0,034 |
| Étain, cobalt.. | 0,002 |
| | 0,984 |

Il contient à peu près 2 atomes de cuivre, 1 atome de nickel et 1 atome de zinc. Il passe bien au laminoir. Il peut recevoir un beau poli, et il prend bien la dorure. Il est sensiblement magnétique. Sa p. s. est de 7,18. Lorsqu'on le chauffe très fortement il perd 0,12 de son poids et se change en un alliage beaucoup plus blanc.

*Antimoine.* — Tous les alliages de cuivre et d'antimoine sont cassans. Celui qui est composé de :

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.... | 0,595 | — | $3^{at}$ |
| Antimoine. | 0,405 | — | 1 |

a une teinte violacée.

*Étain.* — Les alliages de cuivre et d'étain étaient très employés par les anciens pour faire des instrumens aratoires, des armes, etc., avant qu'ils connussent le fer et l'acier. On s'en sert aujourd'hui pour faire des canons, les cloches, des statues et divers objets de luxe moulés. — On allie les deux métaux ensemble en diverses proportions, et souvent on introduit dans l'alliage une petite quantité de quelques autres métaux, du fer, du zinc, du plomb.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,764 | — | $6^{at}$ |
| Étain... | 0,236 | — | 1 |

est d'un blanc très légèrement rosé et très éclatant, cassant, à cassure conchoïde et unie, présentant quelques indices de cristallisation.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,663 | — | $4^{at}$ |
| Étain... | 0,336 | — | 1 |

est d'un gris un peu bleuâtre, très éclatant, cassant, à cassure inégale.

Le *bronze* ou *airain* qui sert pour les canons contient 0,08 à 0,12 d'étain. Il est d'un jaune sombre, plus pesant que le cuivre, plus fusible, beaucoup plus dur, tenace, moins oxidable à l'air, mais peu malléable. Selon M. le colonel Dusaussey, on augmente sa ténacité en y introduisant une petite quantité de fer étamé pendant qu'il est en fusion.

Le bronze pour statues contient environ 0,20 d'étain. C'est aussi la composition du *gouy* ou *tam-tam chinois*. Cet alliage peut être forgé à une certaine température très basse. Sa densité est de 8,953. M. Darcet a reconnu qu'il acquiert par la trempe assez de ductilité pour être travaillé au marteau, et que, si on le laisse refroidir lentement après l'avoir chauffé jusqu'à un certain degré, il devient dur, cassant et extrêmement sonore.

Digitized by Google

M. Vauquelin a trouvé dans un poignard antique rapporté d'Égypte par M. Passalacqua :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,85 | 1,00 |
| Étain... | 0,14 | |
| Fer..... | 0,01 | |

Klaproth a trouvé dans un miroir antique

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,62 | 1,00. |
| Etain... | 0,32 | |
| Plomb.. | 0,06 | |

L'analyse de trois cloches a donné les résultats suivans :

| | Angleterre. (1) | Gisors. (2) | Rouen. (3) |
|---|---|---|---|
| Cuivre. . . . . | 0,800 | 0,724 | 0,710 |
| Etain. . . . . | 0,101 | 0,242 | 0,260 |
| Zinc.. . . . . | 0056 | 0,010 | 0,018 |
| Plomb . . . . . | 0,043 | 0,004 | ..... |
| Fer. . . . . | ..... | trace. | 0,012 |
| | 1,000 | 0,980 | 1,000 |

(1) *Cloche d'Angleterre.* (M. Thomson.)

(2) *Cloche ancienne de Gisors*, près de Paris.

(2) *Cloche* renfermée dans le beffroy de Rouen, et connue sous le nom de *cloche d'argent* : elle a été coulée dans le quinzième siècle ; elle a 3 pieds 3 pouces de hauteur, 4 pieds de diamètre, et 3 pouces 3 lignes d'épaisseur. (M. Girardin.)

Les ustensiles de cuivre étamé présentent à l'extérieur de l'étain pur ; mais au point de contact des deux métaux il y a alliage.

Les alliages de cuivre et d'étain se décomposent facilement par liquation ; ils ont même grande tendance à se décomposer, pendant qu'ils sont en fusion, en deux autres alliages, l'un avec excès d'étain qui surnage, et l'autre dans lequel le cuivre domine beaucoup, et qui tombe au fond. Il est difficile à cause de cela de les obtenir parfaitement homo- Liquation.

Digitized by Google

Grillage. gènes. — Lorsqu'on les tient en fusion au contact de l'air, l'étain s'oxide beaucoup plus rapidement que le cuivre, et celui-ci finit par rester pur. — On en sépare encore du cuivre pur en mêlant à l'alliage fondu une certaine quantité convenable du même alliage préalablement oxidé; c'est par l'un ou l'autre de ces procédés que l'on a traité le métal des cloches pendant la révolution, pour en extraire du cuivre. — Pelletier a fait voir que l'on peut parvenir au même but en brassant l'alliage fondu avec du peroxide de manganèse, qui oxide l'étain avant le cuivre.

Les alliages de cuivre et d'étain qui contiennent au moins 0,20 d'étain sont attaquables par l'acide muriatique concentré et bouillant, avec dégagement de gaz hydrogène. La plus grande partie de l'étain se dissout, et vers la fin, si l'on prolonge trop l'action de l'acide, il se dissout aussi un peu de cuivre, et la liqueur devient brune. Ils sont complètement attaqués par l'acide nitrique, qui peroxide l'étain et dissout le cuivre.

*Zinc.* — Les alliages de cuivre et de zinc sont d'un plus grand usage encore que ceux de cuivre et d'étain. On leur donne les noms de *laiton, cuivre jaune, or de Manheim, tomback, pinsbeck, métal du Prince-Robert, chrysocalle.* Les anciens les appelaient *aurichalcum.*

Caractères. Le zinc pâlit la couleur du cuivre : employé en certaine proportion il change cette couleur en un beau jaune d'or; en proportion plus grande il la fait devenir d'un jaune verdâtre, et enfin quand il entre pour plus de moitié dans l'alliage, celui-ci est d'un gris bleuâtre. — Les alliages de zinc et de cuivre ont en général une pesanteur spécifique plus grande que la moyenne des pesanteurs spécifiques des deux métaux. — Ils sont tous plus fusibles que le cuivre. Lorsqu'on les chauffe en vase clos ils abandonnent par volatilisation une certaine quantité de zinc, proportionnelle à la température; mais quelque élevée que puisse être celle-ci, il reste toujours une quantité notable de zinc dans le cuivre. A une forte chaleur blanche cette proportion est d'environ 0,161; à la température de 150° p. elle est encore de 0,03 à 0,04.

Digitized by Google

Quand on les tient en fusion au contact de l'air et qu'on agite le bain, il s'en exhale du zinc en vapeur, qui brûle dans l'atmosphère en produisant une flamme blanche et éblouissante, et l'oxide de zinc qui résulte de cette combustion retombe sur les corps environnans sous forme de flocons filamenteux légers et d'un blanc de neige. C'est ce qu'on appelle *neige philosophique* ou *pompholix*. En enlevant continuellement la couche d'oxide qui recouvre l'alliage fondu, on peut séparer complètement le zinc du cuivre, tout comme on en sépare l'étain. Grillage.

Les alliages qui renferment le tiers de leur poids de zinc tout au plus sont très malléables, et très ductiles à froid ainsi qu'à une chaleur basse; mais pour peu qu'on les chauffe au-dessus d'un certain degré ils deviennent très fragiles. Ils ont en général plus de raideur que le cuivre rouge. L'expérience a prouvé qu'il est indispensable d'y introduire un peu de plomb pour leur donner ce qu'on appelle de la sécheresse, c'est-à-dire pour qu'ils n'aient pas le défaut de *graisser la lime*. On y ajoute quelquefois aussi une petite quantité d'étain pour leur donner de la dureté.

L'alliage le plus employé, et qui sert à faire les ustensiles de ménage, les chaudières, les tringles, les fils, etc., et qui porte plus particulièrement le nom de laiton, contient à peu près Laiton. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2$^{el}$ de cuivre.. | 0,66 | — | 100 |
| et 1 de zinc.... | 0,34 | — | 51,50 |

car le laiton de Stohlberg et le laiton de Jemmapes de première qualité ont été trouvés composés de :

| | Stohlbeg. | | Jemmapes. |
|---|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,658 | — | 0,641 |
| Zinc.... | 0,317 | — | 0,336 |
| Plomb.. | 0,022 | — | 0,020 |
| Étain... | 0,003 | — | 0,003 |
| | 1,000 | — | 1,000 |

On fait des alliages qui renferment jusqu'à 0,50 de zinc; mais ces alliages sont très peu malléables, et l'on ne s'en sert que pour des objets de moulerie qui n'ont pas besoin d'avoir une grande ténacité.

Digitized by Google

Chrysocalle. Les alliages qui ont la couleur de l'or contiennent peu de zinc. On a trouvé dans une chaîne de chrysocalle

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,815 | 1,000. |
| Zinc.... | 0,080 | |
| Étain... | 0,005 | |

Laiton et bronze. On prépare maintenant en Angleterre un alliage triple de cuivre, de zinc et d'étain qui a la même couleur que le laiton, et qui est aussi ductile; mais qui est plus dur et plus raide, et qu'on recherche pour certains usages, par exemple pour faire les lames au moyen desquelles on enlève l'excès de couleur des cylindres à imprimer les étoffes. Composition. Cet alliage est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,815 | 1,000. |
| Zinc.... | 0,105 | |
| Étain... | 0,080 | |

Préparation. On prépare les alliages de cuivre et de zinc soit en plongeant des morceaux de zinc dans un bain de cuivre rouge recouvert de charbon, soit en faisant chauffer dans des creusets, à la chaleur blanche, un mélange intime de calamine calcinée, de cadmie des fourneaux ou de blende grillée et de charbon avec des morceaux de cuivre rosette. L'oxide de fer qui se trouve dans ces diverses matières est ramené à l'état métallique par le charbon; mais il ne s'en combine pas un atome dans l'alliage. Les alliages préparés par ce dernier moyen ne renferment jamais plus de 0,25 de zinc; on les nomme *arkot*. Pour saturer celui-ci l'on y introduit des morceaux de zinc pendant qu'il est en fusion.

*Bismuth.* — Les alliages de cuivre et de bismuth sont cassans.

*Mercure.* — Le *mercure* n'agit que lentement sur le cuivre à froid; mais à l'aide de la chaleur il s'y combine facilement. Si le cuivre est extrêmement divisé les amalgames sont blancs et susceptibles de cristalliser, ou d'un rouge pâle. La chaleur blanche en sépare la totalité du mercure. — On forme un amalgame par *voie humide* quand on précipite une dissolution de mercure par une lame de cuivre.

*Plomb.* — Le *plomb* et le cuivre ne paraissent pas pouvoir produire de véritables alliages. Lorsqu'on les fond en-

Digitized by Google

semble ils se mêlent intimement; mais après le refroidissement le culot présente des parties rouges, ce qui annonce un commencement de séparation des deux métaux. Cette séparation peut être effectuée, et se pratique en grand par voie de liquation; en chauffant graduellement l'alliage il s'en écoule du plomb qui entraîne une certaine quantité de cuivre, et il est resté une masse de cuivre poreux qui contient encore une certaine quantité de plomb. Liquation.

Selon M. Karsten, le cuivre rafraîchi, c'est-à-dire allié avec la quantité de plomb convenable pour être liquaté, contient environ 0,22 de cuivre et 0,78 de plomb; l'alliage liquaté contient 0,70 de cuivre, et 0,30 de plomb; et le plomb qui s'écoule pendant la liquation contient depuis le commencement jusqu'à la fin environ 0,025 de cuivre. Composition.

On chauffe l'alliage liquaté au contact de l'air sans le fondre; il s'en sépare encore une grande quantité de plomb à l'état de litharge, et l'alliage ressué n'en retient plus qu'environ 0,15.

Lorsqu'on expose à l'air un alliage de cuivre et de plomb fondu, les deux métaux s'oxident en même temps, mais dans une proportion relative différente, et qui dépend de la composition de l'alliage et du degré de chaleur : terme moyen, la matière oxidée contient quatorze fois autant de plomb que de cuivre; en sorte que si l'alliage renferme une plus forte proportion de cuivre, le surplus se trouve exempt de plomb à une certaine époque de l'opération. Quand l'alliage contient des métaux oxidables, ces métaux se scorifient avec l'oxide de plomb, et il n'en reste pas dans le cuivre. Grillage.

## § 2. — Sels.

*Chromate.* — Le *chromate de deutoxide* est brun, et devient plus foncé par la dessiccation. Il est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque : cette dernière dissolution est d'un très beau vert. — Il n'existe pas de *chromate de protoxide*, parce que l'oxide et l'acide, en réagissant l'un sur l'autre, se transforment, l'un en deutoxide, et l'autre en oxide vert.

Digitized by Google

*Antimoniate.* — L'*antimoniate de deutoxide* est verdâtre, insoluble dans l'acide nitrique, complètement soluble dans l'acide muriatique lorsqu'il n'a pas été calciné.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Les minéraux qui renferment du *cuivre* sont en grand nombre; on peut les classer comme il suit :

| | |
|---|---|
| Minéraux métalliques : | Le *cuivre natif;* |
| Minéraux oxigénés : . . | 1°. L'*oxidule,*<br>2°. L'*oxide,*<br>3°. L'*oxi-chlorure;* |
| Minéraux sulfurés et sélériés : | 1°. Le *sulfure,*<br>2°. Le *cuivre pyriteux,*<br>3°. Les *cuivres panachés,*<br>4°. Le *sulfure antimonial,*<br>5°. Le *sulfure stannifère,*<br>6°. Le *sulfure bismuthique,*<br>7°. Le *sulfure argentifère* (voy. *Argent*),<br>8°. Les *sulfures multiples* ou *cuivre gris* { *arsénifères, antimonifères, plombifères;*<br>9°. Les *sulfates,*<br>10°. Le *séléniure,*<br>11°. L'*euchaïrite* (voy. *Argent*); |
| Minéraux phosphorés et arséniés : | 1°. Les *phosphates,*<br>2°. L'*arséniure,*<br>3°. Les *arséniates,*<br>4°. L'*arsénite;* |
| Minéraux silicés : . . . | Les *silicates hydreux;* |
| Minéraux carbonés : . . | 1°. Le *carbonate anhydre,*<br>2°. Le *carbonate vert,*<br>3°. Le *carbonate bleu;* |
| Minéraux à acides métalliques : | Le *chrômate plombifère* ou *Vauquelinite.* (Voy. *Plomb.*) |

Digitized by Google

Les minerais de cuivre existent dans les terrains anciens et dans les terrains secondaires, jusqu'au lias; ils sont surtout abondans dans le grès rouge. Gisemens.

ARTICLES I ET II. — *Cuivre natif.* — *Minéraux oxigénés.*

A. *Cuivre natif.* — Le *cuivre natif* se trouve cristallisé en octaèdres cunéiformes, et sous d'autres formes qui dérivent du cube; mais le plus souvent il est en masses amorphes, ou en fragmens, en feuillets, en grains, etc.; il est presque toujours accompagné de cuivre oxidulé et carbonaté de cuivre pyriteux, etc. Il constitue un véritable minerai dont il existe des gîtes considérables en plusieurs lieux. Caractères.
— Tous les échantillons qui ont été examinés jusqu'à présent ont été trouvés très purs. Composition.

B. *Oxidule, protoxide, cuivre rouge.* — L'*oxidule de cuivre* est d'un rouge de cochenille, quelquefois d'un gris métalloïde à la surface des morceaux; mais sa poussière est toujours rouge. Il a l'éclat vitreux; il est plus souvent opaque, mais quelquefois translucide et même transparent. Il cristallise sous des formes qui dérivent de l'octaèdre régulier. Il est assez tendre. — Sa p. s. est de 5,60. — Au chalumeau, sur le charbon, il se réduit très facilement à la flamme intérieure. — Il est soluble sans effervescence dans l'acide muriatique concentré, et soluble avec dégagement de gaz nitreux dans l'acide nitrique. Caractères.

C. *Deutoxide, cuivre oxidé noir.* — Cette espèce se présente en masses grenues, noires, tchant les doigts. Elle est toujours accompagnée d'autres minerais de cuivre, et principalement de cuivre pyriteux. Elle se trouve en beaucoup de lieux; mais elle n'est jamais très abondante. — Au chalumeau, sur le charbon, l'oxide de cuivre se fond en une boule noire qui se réduit à la partie inférieure : la réduction complète a lieu facilement au feu de réduction, même à une chaleur insuffisante pour fondre le cuivre; avec le borax et avec le sel de phosphore il donne au dard extérieur un beau verre vert qui se décolore au feu de réduction, et qui devient rouge de cinabre et opaque en se refroidissant; et si l'on chauffe pendant un temps suffisant tout le cuivre se ré- Caractères.

Digitized by Google

duit ; lorsque la quantité de cuivre est très petite on en rend la présence sensible en introduisant dans le globule fondu un peu d'étain, et soufflant un instant ; le verre devient alors rouge et opaque par le refroidissement. Sur le fil de platine, avec la soude, l'oxide de cuivre donne un beau verre vert qui devient opaque et incolore par le refroidissement. — Le deutoxide de cuivre natif se dissout dans l'ammoniaque, et beaucoup plus facilement dans le carbonate d'ammoniaque. — On a trouvé dans le minerai de Chessy, dit *mine noire :*

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre..... | 0,335 | 0,998 |
| Peroxide de fer..... | 0,020 | |
| Pyrites de fer et de cuivre... | 0,515 | |
| Sulfate de baryte..... | 0,128 | |

Caractères.

D. *Oxi-chlorure, atachamite.* — L'*oxi-chlorure de cuivre* est d'un beau vert-émeraude foncé ; sa poussière est d'un vert-pomme. Il se trouve au Pérou et au Chili en masses et en sable. Les masses sont tendres, opaques, à structure lamelleuse, et renferment quelquefois des cristaux aciculaires très petits, transparens et doués de l'éclat diamentaire. Le centre des masses est souvent occupé par du sulfate de cuivre. — Sa p. s. est de 4,48. — Au chalumeau il colore la flamme en bleu et les bords en vert, et il dépose autour de la matière d'essai une poudre rouge qui colore la flamme en bleu ; puis il se fond, se réduit, et donne un grain de cuivre entouré de scories qui présentent ordinairement la réaction du fer. Avec les flux il se comporte comme l'oxide de cuivre. — Il se dissout aisément et sans effervescence dans les acides, dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque. — D'après l'analyse que Proust et Klaproth en ont faite, on doit le considérer comme composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre... | 0,5359 | — | 3at |
| Deutochlorure de cuivre. | 0,3021 | — | 2 |
| Eau..... | 0,1620 | — | 8 |
| | 1,0000 | | |

ARTICLE III. — *Minéraux sulfurés* et *séléniés.*

Les *minéraux* qui contiennent du cuivre et du soufre

Digitized by Google

sans oxigène, sont : le *sulfure simple*, les *sulfures doubles* et les *sulfures multiples*.

A. *Sulfure simple, cuivre vitreux*. — Le *sulfure de cuivre* est d'un gris-noir doué d'un faible éclat métallique; sa poussière est noire. Il est tendre, et se laisse couper au couteau : sa structure est grenue; sa cassure est conchoïde. — Sa forme principale est un prisme hexaèdre régulier dans lequel la hauteur est à l'apothème à peu près : : 2 : 1 — Sa p. s. est d'environ 5,00. — Au chalumeau, sur le charbon il fond aisément à la flamme extérieure, dégage de l'acide sulfureux, bouillonne et projette des gouttes ignescentes; à la flamme intérieure il se couvre d'une croûte, et ne peut plus entrer en fusion. Après qu'il a subi le grillage il donne un grain de cuivre rouge, avec la soude ou avec le borax. — Il est inattaquable par l'acide muriatique. — On le trouve dans plusieurs localités en assez grande quantité pour qu'on puisse le traiter comme minerai : il est accompagné de cuivre carbonaté, de fer oxidé magnétique, de pyrites, etc.; c'est le sulfure Ću correspondant au protoxide. Caractères.

B. *Sulfures doubles*. — On trouve le *sulfure de cuivre* combiné avec les *sulfures de fer*, d'*antimoine*, d'*étain*, de *bismuth* et d'*argent*. Il constitue, avec le sulfure de fer, le *cuivre pyriteux* et plusieurs *cuivres panachés*.

1°. *Cuivre pyriteux*. — Le *cuivre pyriteux* est assez abondamment répandu dans la nature : c'est cette espèce qui fournit la majeure partie du cuivre que les mines livrent annuellement au commerce. — Il est d'un jaune de laiton, très éclatant dans les cassures fraîches, souvent irisé dans les cassures anciennes, tendre, fragile. Il cristallise le plus souvent sous la forme de tétraèdres tronqués qui s'approchent beaucoup de l'octaèdre régulier. — Sa p. s. est de 4,169. — Au chalumeau, sur le charbon, il se fond plus facilement que le sulfure simple en un globule rouge grisâtre, cassant et magnétique. Après qu'il a été grillé il donne avec la soude des grains distincts de cuivre rouge et de fonte, et un globule de cuivre avec le borax; dans le Caractères.



Digitized by Google

matras il donne peu de sublimé de soufre. — Il est inattaquable par l'acide muriatique, mais aisément soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale. — M. Guenyveau a donné depuis long-temps sa composition numérique exacte, et il a fait voir qu'on devait le considérer, non comme un mélange de sulfures, mais bien comme un composé invariable de sulfure de cuivre et de sulfure de fer. Son résultat à été confirmé il y a quelques années par MM. Phillips et H. Rose. M. Phillips pense qu'il contient : 1 atome de protosulfure de fer $\dot{F}e$, et 1 atome de sulfure de cuivre Cu ; mais M. H. Rose préfère le considérer comme formé de 1 atome de sulfure de fer $\dddot{F}e$, et 1 atome de sulfure de cuivre $\dot{C}u$ ; ces hypothèses s'accordent entre elles et avec la composition suivante, fournie par l'analyse :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre .... | 0,3478 | 1,0000 |
| Fer ..... | 0,3044 | |
| Soufre .... | 0,3478 | |

Calcination.

Lorsqu'on chauffe fortement du cuivre pyriteux pur dans un creuset brasqué, on trouve qu'il perd environ 0,09 de soufre, c'est-à-dire le quart de ce qu'il en contient : il se change alors en sulfure double $\dot{C}n + \dot{F}e$, qui est d'un jaune rougeâtre sombre, et magnétique. — Le cuivre pyriteux est très souvent mélangé mécaniquement, mais d'une manière indiscernable, de pyrite de fer et de sulfure de zinc.

2°. *Cuivre panaché.* — On désigne sous le nom de *cuivre panaché* plusieurs minéraux qui sont composés, comme le cuivre pyriteux, de cuivre, de fer et de soufre; mais dans des proportions différentes et variées. — Ces minéraux constituent plusieurs espèces; mais ils ont tous à peu près le même aspect. — Ils sont d'un jaune de bronze intermédiaire entre le jaune de la pyrite de fer et le jaune verdâtre du cuivre pyriteux; ils présentent souvent à la surface et dans toutes les fractures naturelles les différentes couleurs de l'iris, et c'est à cette circonstance qu'ils doivent leur nom. — Ils sont ordinairement amorphes; mais on en a observé de cristallisés en cubes ou en octaèdres, à cassure inégale imparfai-

Caractères.

Digitized by Google

tement conchoïde. — Leur p. s. est d'environ 4,98. — Ils se fondent facilement en vases clos sans rien perdre de leur poids, ce qui prouve que les sulfures qui les constituent sont au *minimum* de sulfuration. — Les analyses suivantes donnent la composition de cinq espèces différentes.

Composition.

| | (1) | Rudelstadt. (2) | Ile de Ross. (3) | Hitterdal. (4) | Nadaud. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre. . . . . | 0,382 | 0,580 | 0,611 | 0,695 | 0,700 |
| Fer. . . . . | 0,327 | 0,180 | 0,140 | 0,075 | 0,079 |
| Soufre. . . . . | 0,291 | 0,240 | 0,237 | 0,230 | 0,200 |
| Gangue. . . . . | ..... | ..... | 0,010 | ..... | 0,002 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,998 | 1,000 | 0,981 |

(1) *Variété* analysée par Klaproth. Sa composition se rapproche de la formule $\dot{F}e + \dot{C}u$.

(2) *Cuivre panaché de Rudelstadt* en Silésie. (Klaproth.) Sa formule paraît être $\dot{F}e + 3\dot{C}u$.

(3) *Cuivre panaché de Westernfors*, dans l'île de Ross, lac de Killarmy. (M. Phillips.) On le trouve cristallisé sous des formes qui dérivent de l'hexaèdre. Sa p. s. est de 5,030. Sa formule est évidemment $\dot{F}e + 4\dot{C}u$, qui donne exactement :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Cuivre...} & 0,6274 \\ \text{Fer.....} & 0,1375 \\ \text{Soufre...} & 0,2351 \end{array}\right\} 1,0000.$$

(4) *Cuivre pyriteux de Hitterdal.* (Klaproth.) Il a pour formule $\dot{F}e + 8\dot{C}u$, qui donne :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Cuivre...} & 0,7042 \\ \text{Fer.....} & 0,0753 \\ \text{Soufre...} & 0,2205 \end{array}\right\} 1,0000.$$

(5) *Cuivre panaché de Nadaud*, commune de Saint-Sylvestre (Haute-Vienne). Il est identique avec la variété (4).

Il est vraisemblable que certains minéraux qui paraissent



Digitized by Google

homogènes à l'œil, sont des mélanges de ces diverses espèces entre elles, ainsi que de cuivre pyriteux et de pyrite de fer.

3°. *Sulfure antimonial, endélione.* — Parmi les minéraux qui font partie du groupe d'espèces que l'on nomme *cuivre gris*, il y en a qui paraissent être principalement composés de sulfure double de cuivre et d'antimoine $\dot{C}u + \dddot{S}b$. On considère comme tels les cuivres gris d'Ekaterinenbourg, de Kapnick, et de Saint-Harey, près de Grenoble. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, l'endélione fond et dégage de la fumée d'antimoine, répand l'odeur sulfureuse, et se solidifie en une masse noire ; sur le charbon il donne un dépôt d'oxide d'antimoine sans trace de fumée de plomb, et il devient gris et demi ductile ; avec la soude il donne un grain de cuivre.

4°. *Sulfure stannifère, étain pyriteux.* Cette espèce est fort rare ; on ne l'a encore rencontrée qu'en Cornouailles et au Mexique. — Elle est en masses compactes et sublamellaires, tendres, aigres, à cassure inégale. Sa couleur tient le milieu entre le gris d'acier et le jaune de laiton ; elle a de l'éclat. Sa p. s. est de 4,3 à 4,7. — Au chalumeau elle fond à une haute température et répand à la flamme extérieure l'odeur de l'acide sulfureux ; elle devient d'un blanc de neige à la surface, et recouvre le charbon d'une poussière blanche d'oxide d'étain concentrique à la boule fixe. Après un grillage prolongé elle donne, avec un mélange de soude et de borax, un grain de cuivre dur, livide et peu malléable. — Klaproth y a trouvé :

Caractères.

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre... | 0,300 | 0,990 |
| Étain.... | 0,265 | |
| Fer..... | 0,120 | |
| Soufre... | 0,305 | |

L'espèce pure paraît être composée de 1 atome de sulfure de cuivre et 1 atome de sulfure d'étain.

5°. *Sulfure bismuthique.* — Ce minéral a été découvert par M. Selb dans les mines de cobalt du Furstemberg. — Il est en masses amorphes ou en aiguilles grou-

Caractères.

Digitized by Google

pées, d'un gris d'acier éclatant; mais il prend à l'air une teinte rougeâtre ou bleuâtre. Il est tendre et se laisse couper au couteau. Sa poussière est noire; sa cassure est inégale. — Klaproth y a trouvé : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre... | 0,3466 | 0,9242 |
| Bismuth.. | 0,4524 | |
| Soufre... | 0,1252 | |

La perte portant sur le soufre, l'espèce se compose probablement de 1 atome de sulfure de cuivre uni à 1 atome du sulfure de bitmuth.

C. *Sulfures multiples, cuivre gris, fahlerz.* — On confond sous ces dénominations un grand nombre d'espèces dont il n'y a que quelques-unes de bien connues. La plupart sont des combinaisons de divers sulfures; mais il est probable qu'il y en a plusieurs que l'on devra rapporter aux *arsénio-sulfures* et aux *antimonio-sulfures*. On les partage ordinairement en trois groupes : 1°. ceux qui renferment beaucoup d'arsenic, *kupferfahlerz*; 2°. ceux qui renferment beaucoup d'antimoine sans plomb, *graugultigerz*; 3°. et ceux qui renferment à la fois de l'antimoine et du plomb, *bleifahlerz*. — M. H. Rose a été conduit par les analyses qu'il a faites, et qui vont être rapportées, à admettre que les cuivres gris des deux premiers groupes ont en général une composition qui se rapporte à la formule $(\dot{F}e, \dot{Z}n)^4 (\dddot{S}b, \dddot{A}s) + 2\dot{C}u^4(\dddot{S}b, \dddot{A}s)$.

Ier GROUPE. — *Cuivre gris arsénical, kupferfahlerz.* — Ces minéraux cristallisent sous des formes qui dérivent du tétraèdre régulier. Ils sont d'un gris d'acier éclatant; mais ils se ternissent souvent à l'air. Leur cassure est inégale ou conchoïde. — Leur p. s. varie de 4,38 à 5,10. — Au chalumeau ils fondent, bouillonnent, et répandent une fumée qui a l'odeur de l'arsenic. Après qu'ils ont été grillés ils donnent sur le charbon un grain de cuivre avec la soude. — Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent ont donné les résultats suivans : Caractères.

Digitized by Google

| | Freyberg. | | | Airthrey. | Cornouailles. | Sainte-Marie. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Cuivre. . . . | 0,410 | 0,425 | 0,480 | 0,192 | 0,453 | 0,392 | 0,406 |
| Fer. . . . . | 0,225 | 0,275 | 0,225 | 0,510 | 0,093 | 0,045 | 0,047 |
| Zinc. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | trace. | 0,037 |
| Argent. . . . | 0,004 | 0,009 | 0,005 | ..... | ..... | 0,010 | 0,006 |
| Arsenic. . . . | 0,241 | 0,156 | 0,140 | 0,157 | 0,118 | 0,250 | 0,102 |
| Antimoine. . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,045 | 0,124 |
| Soufre. . . . | 0,100 | 0,100 | 0,100 | 0,141 | 0,288 | 0,228 | 0,268 |
| Gangue. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,050 | 0,010 | 0,004 |
| | 0,980 | 0,965 | 0,950 | 1,000 | 1,002 | 0,980 | 0,994 |

(1) (2) (3) *Cuivre gris de Freyberg.* (Klaproth.) Si ces analyses étaient exactes, on devrait considérer ces minéraux comme des composés de sulfure de cuivre et d'arséniures, se rapportant le premier à la formule qui donne $Cu^2S + FeAs$.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Cuivre...} & 0,4396 \\ \text{Fer....} & 0,1885 \\ \text{Arsenic..} & 0,2601 \\ \text{Soufre...} & 0,1118 \end{array}\right\} 1,0000$$

Et les deux autres à la formule $3Cu^2S + 2Fe^2As$, qui donne :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Cuivre...} & 0,4500 \\ \text{Fer.....} & 0,2572 \\ \text{Arsenic..} & 0,1783 \\ \text{Soufre...} & 0,1145 \end{array}\right\} 1,0000$$

(4) *Cuivre gris d'Airthrey.* (M. Thomson.)

(5) *Tennantite de Cornouailles.* (M. Phillips.) Elle est cristallisée en dodécaèdre, noire à la surface, d'un gris de plomb à l'intérieur, à cassure unie. Sa p. s. est de 4,375. C'est un sulfure triple de cuivre, de fer et d'arsenic.

(6) (7) *Cuivre gris de Sainte-Marie-aux-Mines* (Haut-Rhin). On le trouve cristallisé en tétraèdres, ou amorphe. Il est d'un gris de fer éclatant, très fragile, à cassure inégale. Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé par un bout, il se fond au rouge naissant, et il s'en dégage du réalgar

Digitized by Google

qui se dépose sur les parois du tube. — Chauffé dans un creuset brasqué à la chaleur blanche, il perd au moins le quart de son poids. La matière fondue diffère peu pour l'aspect du minéral lui-même; mais elle est d'une nature toute différente et ne renferme plus que 0,03 à 0,04 d'arsenic. Par le grillage, le minéral de Sainte-Marie donne beaucoup d'acide sulfureux et d'acide arsénieux. — Il est depuis longtemps l'objet d'une exploitation importante. Il se rencontre dans plusieurs filons dont le principal porte le nom de *Gabe-Gottes;* il est accompagné de quarz, d'arsenic natif et quelquefois de cobalt gris. Les deux analyses citées, dont la dernière (7) a été faite par M. H. Rose, prouvent que sa composition est variable, mais qu'elle se rapporte à la formule générale citée plus haut.

II^e GROUPE. — *Cuivre antimonial, graugultigerz.* — Les minéraux de ce groupe diffèrent de ceux du groupe précédent, en ce qu'ils donnent au chalumeau d'abondantes vapeurs antimoniales. Voici le résultat des analyses qui en ont été faites.

| | (1) | (2) | (3) | Dillembourg. (4) | Gersdorf. (5) | Kapnick. (6) | Zilla. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre. . . . | 0,403 | 0,378 | 0,390 | 0,384 | 0,386 | 0,380 | 0,345 |
| Fer. . . . . | 0,135 | 0,033 | 0,075 | 0,015 | 00 49 | 0,009 | 0,023 |
| Zinc. . . . . | ..... | 0,050 | ..... | 0,068 | 0,027 | 0,068 | 0,055 |
| Mercure. . . | ..... | ..... | 0,062 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Argent. . . . | 0,003 | 0,002 | ..... | 0,008 | 0,024 | 0,006 | 0,049 |
| Antimoine. . | 0,230 | 0,220 | 0,195 | 0,253 | 0,165 | 0,239 | 0,282 |
| Arsenic. . . . | ..... | 0,008 | ..... | 0,023 | 0,072 | 0,029 | ..... |
| Soufre. . . . | 0,185 | 0,280 | 0,260 | 0,250 | 0,263 | 0,263 | 0,247 |
| | 0,964 | 0,963 | 0,982 | 1,001 | 0,986 | 0,994 | 1,001 |

Composition.

(1) (2) (3) *Minéraux* analysés par Klaproth. Les résultats ne doivent être considérés que comme approximatifs.

(4) *Fahlerz de Dillembourg.* (M. H. Rose.)

(5) *Fahlerz de Gersdorf,* près de Freyberg. (M. H. Rose.)

(6) *Fahlerz de Kapnik* en Hongrie. (M. H. Rose.)

(7) *Fahlerz de Zilla,* près de Clausthal. (M. H. Rose.)

Digitized by Google

M. H. Rose représente la composition de ces minéraux par la même formule que celle qu'il applique au cuivre gris de Sainte-Marie. Cependant il trouve que dans l'échantillon de Zilla l'on est obligé de supposer qu'une partie du cuivre est à l'état de bisulfure isomorphe avec les sulfures de zinc et de fer.

III^e GROUPE. — *Cuivre gris plombeux, bleyfahlerz.* — La plupart des minéraux de ce groupe se rapportent à une espèce unique à laquelle on a donné le nom de *Bournonite*. Cependant il paraît qu'il y en a qui en diffèrent essentiellement, et qui doivent être regardés comme des *antimonio-sulfures*. — La bournonite est d'un gris de plomb foncé, à cassure inégale, tendre, se laissant couper au couteau. Ses cristaux dérivent d'un prisme droit rectangulaire dont la hauteur et les côtés de la base sont entre eux à peu près : : 210 : 217 : 220. — Sa p. s. est de 5,765. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, elle donne l'odeur d'acide sulfureux, et elle répand une épaisse fumée blanche qui se dépose sur le verre, et dont la partie la plus élevée est de l'oxide d'antimoine fusible et volatil, et la portion inférieure est de l'antimoine de plomb infusible et fixe; sur le charbon elle se fond, dégage de la fumée, puis se solidifie en une boule noire; par le grillage elle répand une fumée plombeuse et antimoinale, et laisse une masse scoriforme.

Caractères.

Les analyses du cuivre gris plombeux qui ont été faites jusqu'à présent, ont donné :

Composition.

| | Cornouailles. (1) | Bleyberg. (2) | Pyrénées. (3) | Barlez. (4) | Kupferglanz. (5) | Pfaffenberg. (6) | Clausthal. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre. . . . | 0,135 | 0,128 | 0,112 | 0,138 | 0,134 | 0,126 | 0,163 |
| Plomb. . . . | 0,390 | 0,426 | 0,298 | 0,301 | 0,220 | 0,408 | 0,345 |
| Fer. . . . . | 0,010 | 0,012 | ..... | 0,015 | 0,011 | ..... | 0,137 |
| Antimoine. . | 0,285 | 0,242 | 0,258 | 0,301 | 0,220 | 0,263 | 0,160 |
| Soufre. . . . | 0,160 | 0,170 | 0,187 | 0,198 | 0,181 | 0,203 | 0,135 |
| Gangue. . . | ..... | ..... | 0,120 | 0,014 | 0,217 | ..... | 0,047 |
| | 0,980 | 0,978 | 0,975 | 0,967 | 0,983 | 1,000 | 0,987 |

Digitized by Google

(1) *Bournonite de Cornouailles.* (Klaproth.)

(2) *Bournonite de Bleyberg.* (M. Hatchett.)

(3) *Bournonite des Pyrénées.* Elle contient 0,0004 d'argent.

(4) *Bournonite de Barlez.* (Hautes-Alpes.) Sa p. s. est de 5,34. Elle contient 0,0007 d'argent. Elle est accompagnée de galène antimoniale.

(5) *Kupferglanz*, d'origine inconnue.

(6) *Bournonite de Pfaffemberg* au Hartz. (M. H. Rose.)

La *bournonite* pure est un sulfure triple dont la formule est $\dot{C}u^3 \dddot{S}b + 2\dot{P}b^3 \dddot{S}b$, ou $(\dddot{S}b + 3\dot{C}u) + 2(\dddot{S}b + 3\dot{P}b)$, $\dot{C}u$ représentant le sulfure de cuivre, $\dot{P}b$ le sulfure de plomb, $\dddot{S}b$ le sulfure d'antimoine. Formule.

(7) *Cuivre gris de Clausthal* au Hartz. (Klaproth.) Il renferme 0,022 d'argent, compris dans la gangue. Si l'analyse est exacte, ce minéral doit être considéré comme un antimonio-sulfure.

D. *Sulfates.* — 1°. Le *sulfate neutre de deutoxide de cuivre* se forme journellement dans les galeries des mines qui fournissent des minerais de cuivre sulfuré. Il est identique avec le sel des laboratoires que nous avons décrit page 407.

2°. Il existe plusieurs *sous-sulfates* dans la nature; celui que l'on rencontre au Pérou est composé, d'après Proust, de : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. | 0,6394 | 1,0004 |
| Acide sulfurique..... | 0,2155 | |
| Eau..... | 0,1455 | |

et se rapporte par conséquent à la formule CuS + Aq. Il est pulvérulent et en petites masses terreuses, d'un beau vert, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides. — Au chalumeau, seul dans le matras, il donne de l'eau, devient noir, et se change en un mélange de sel neutre soluble dans l'eau, et de deutoxide. — Il est ordinairement mélangé de sable, d'argile et d'un peu de sulfate de chaux. Caractères.

3°. On a importé dans ces dernières années, en Europe,

Digitized by Google

un minerai de cuivre que l'on dit exister en grandes masses au Mexique, et qui se compose principalement d'un *sous-sulfate particulier*. — Sa gangue est une roche quarzeuse blanche qui paraît appartenir à un grès. Cette gangue est pénétrée d'oxidule d'un beau rouge et de sous-sulfate couleur de vert-de-gris. — Ce sous-sulfate est grenu, mat, presque terreux; tantôt d'un vert clair comme le carbonate, tantôt d'un vert grisâtre; le plus souvent il sert de pâte à la roche; mais il se présente aussi en petits amas et en petits grains. — Il se dissout lentement et sans effervescence dans l'acide muriatique à froid. — Il se dissout lentement dans l'ammoniaque, mais très rapidement dans le carbonate d'ammoniaque. — Sa composition se rapporte à la formule $Cu^4S^3 + 4Aq$, qui donne :

Caractères.

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. | 0,6790 | 1,0000 |
| Acide sulfurique. .. | 0,1707 | |
| Eau. ..... | 0,1503 | |

4°. La *brochantite*, qui a été analysée par M. Magnus, est un sous-sulfate analogue, mais qui ne contient que 3 atomes d'eau, et dans lequel l'oxide de zinc remplace une partie de l'oxide de cuivre. — Ce minéral vient de Resbania en Transylvanie. Il est accompagné de minerai de plomb mêlé de cuivre rouge et de malachite, et qui est riche en sélénium. — Il est en prisme transparent, d'un vert-émeraude. — Il a donné à l'analyse :

Composition.

| | |
|---|---|
| Deutoxide de cuivre.. | 0,626 |
| Oxide de zinc..... | 0,082 |
| Oxide de plomb..... | 0,003 |
| Acide sulfurique. .... | 0,170 |
| Eau..... | 0,119 |
| | 1,000 |

5°. Enfin M. Levy a décrit sous le nom de *kœnigite* un minéral qui se touve à Verchetori en Sibérie, et qui, d'après les essais de Wollaston, paraît être un sous-sulfate de cuivre. Ce minéral est en petits cristaux transparens, d'un vert-émeraude ou noirâtre, dont la forme est un prisme droit rhomboïdal de 105°. Il a à peu près la dureté du gypse.

Caractères.

Digitized by Google

E. *Séléniure.* — Le *séléniure de cuivre* est extrêmement rare. — Il a été découvert par M. Berzelius dans une collection provenant des mines de Skrikerim en Suède. — Il est mat à l'extérieur, mais d'un gris métallique dans les fractures, tendre, malléable et susceptible de prendre le poli. Il se trouve disséminé sous forme de végétations dans de la chaux carbonatée lamellaire et de la serpentine. — Au chalumeau, sur le charbon, il se fond en une boule grise demi malléable, et développe une très forte odeur de sélénium; dans le tube ouvert il donne un sublimé rouge de sélénium, et un autre sublimé blanc cristallisé d'acide sélénieux, et il développe pendant très long-temps l'odeur de sélénium. Après un long grillage on en extrait un grain de cuivre à l'aide de la soude. — Il est inattaquable par l'acide muriatique. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,6147 | $Cu^2Se$ |
| Sélénium... | 0,3853 | |

ARTICLE IV. — *Minéraux phosphorés et arséniés.*

A. *Phosphates.* — Les analyses suivantes paraissent prouver qu'il existe trois phosphates de cuivre différens.

| | Liebethen. (1) | Liebethen. (2) | Ehrenbresten. (3) | Vernebarg. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. . . . . | 0,639 | 0,648 | 0,681 | 0,628 |
| Acide phosphorique. . . . . | 0,287 | 0,228 | 0,310 | 0,217 |
| Eau. . . . . | 0,074 | 0,090 | | 0,155 |
| Oxide de fer. . . . . | ..... | 0,016 | | |
| Acide carbonique . . . . . | ..... | 0,010 | | |
| | 1,000 | 0,992 | 0,991 | 1,000 |

Composition.

(1) *Phosphate de Liebethen* en Hongrie. Il est cristallisé en petits octaèdres à base rectangle, qui dérivent d'un prisme rectangulaire de 100 et 80°. Les cristaux ont de l'éclat à la surface; ils sont d'un noir verdâtre, mais leur poussière est d'un gris verdâtre clair. — Leur p. s. est de Caractères.

Digitized by Google

3,60 à 4,10. — Par la calcination ils perdent de l'eau et deviennent d'un vert d'herbe foncé très beau. — Ce minéral a pour gangue de l'hydrate de fer. — Sa composition paraît exprimée par la formule $Cu^4P^5 + 2Aq$; cependant M. G. Rose croit qu'il ne contient que 1 atome d'eau.

Caractères. (2) Autre *posphate de Liebethen* qui accompagne le précédent. — Il est amorphe ou mamelonné, d'un vert de malachite, à structure fibreuse, tendre. Par la calcination il devient d'un brun légèrement verdâtre. — Il est mélangé d'hydrate de fer et d'un peu de carbonate de cuivre. — Sa composition est représentée par la formule $2CuP + Aq$, qui donne 0,244 d'acide phosphorique et 0,076 d'eau.

(3) *Phosphate d'Ehreinbresten*, vis-à-vis de Coblentz. (Klaproth.) Klaproth n'a pas dosé l'eau; mais ce minéral est évidemment de même nature que le précédent; cette espèce s'est encore présentée au Chili et ailleurs.

Caractères. (4) *Phosphate de Virneberg*, près Rheinbretbach (rive droite du Rhin). (M. Lunn.) Il cristallise en prismes obliques rhomboïdaux de 14 et 39°, et dont l'axe incline sur la base de 112° 30′ environ. Il est vert. Sa p. s. est de 4,2. — Il diffère de l'espèce précédente en ce qu'il renferme une fois autant d'eau. Sa formule est $CuP + Aq$.

Chalumeau. Au chalumeau le phosphate de cuivre noircit, fond et se réduit sans colorer la flamme. Avec une petite quantité de soude il donne une boule liquide; mais si l'on en ajoute une nouvelle dose la masse se gonfle un instant, puis se liquéfie de nouveau; et à chaque nouvelle dose que l'on ajoute le même phénomène se reproduit jusqu'à ce qu'enfin la masse se gonfle et devienne infusible. Avec une grande proportion de soude la matière s'enfonce dans le charbon, et laisse du cuivre à sa surface.—Avec un volume de plomb égal au sien le phosphate de cuivre donne au feu de réduction un grain de cuivre enveloppé de phosphate de plomb fondu qui cristallise en se refroidissant.

Le phosphate de cuivre a été trouvé combiné avec le phosphate d'urane. (Voy. *Chalkolite*, page 83.)

B. *Arséniure*. — On croit qu'il existe de l'*arséniure de cuivre* à peu près pur dans quelques cuivres gris; mais on

Digitized by Google

n'a pas encore examiné avec la précision désirable les minerais qui paraissent pouvoir se rapporter à cette espèce.

C. *Arséniates.* — Le deutoxide de cuivre et l'acide arsénique se trouvent dans la nature combinés en proportions très variées avec ou sans eau, et il y a des *arséniates* qui admettent d'autres bases que le cuivre, par exemple du fer ou de l'alumine; et d'autres qui contiennent de l'acide phosphorique. Ces minéraux n'ont pas encore été tous convenablement spécifiés. — Au chalumeau ils changent de couleur en perdant de l'eau. — Ils se réduisent presque avec détonation sur le charbon, en répandant une grande fumée arsenicale; et au bout de quelque temps d'insufflation le bouton acquiert la couleur du cuivre. Avec la soude ils donnent un grain métallique blanc et cassant. — Ils sont aisément solubles dans l'acide nitrique. — Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent ont donné les résultats suivans. Chalumeau.

| | Érinite. | | | | Liroconite. |
|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| Oxide de cuivre..... | 0,580 | 0,390 | 0,594 | 0,478 | 0,500 |
| Acide arsénique..... | 0,210 | 0,430 | 0,338 | 0,360 | 0,143 |
| Eau..... | 0,210 | 0,170 | 0,050 | 0,188 | 0,357 |
| Gangue..... | ..... | ..... | 0,018 | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,990 | 1,000 | 1,026 | 1,000 |

| | Olivénite. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
| Oxide de cuivre..... | 0,506 | 0,564 | 0,600 | 0,540 | 0,500 |
| Acide arsénique. .... | 0,450 | 0,367 | 0,397 | 0,300 | 0,290 |
| Acide phosphorique.. | ..... | 0,034 | ..... | ..... | ..... |
| Eau..... | 0,035 | 0,035 | ..... | 0,160 | 0,210 |
| | 0,991 | 1,000 | 0,997 | 1,000 | 1,000 |

Composition.

(1) (2) (3) (4) *Cuivre arséniaté rhomboédrique, érinite;* d'un vert-émeraude ou pistache, cristallisé ordinairement en lames hexaèdres qui ne sont que des rhomboïdes tron- Caractères.

Digitized by Google

qués profondément, et dont les faces sont inclinées de 110° 30′ et 69° 30′; — (1) Chenevix; — (2) Vauquelin; — (3) *de Limerick* en Irlande (M. Turner); en couches concentriques composées d'une infinité de petits cristaux. Sa p. s. est de 4,043. Il est accompagné d'arséniate de cuivre commun et d'arséniate bleu foncé. Sa formule est $3CuAs+Aq$.

(4) *Euchroïte de Libethen* (Hongrie) (M. Turner); cristallisée en prisme rhomboïdal droit, de 117° 30′. — Sa p. s. est de 3,389. — On croit qu'elle renferme de l'acide phosphorique.

Caractères. (5) *Liroconite de Cornouailles.* (Chenevix.) Elle cristallise en octaèdres rectangulaires surbaissés dont les faces sont inclinées de 60° 40′ et 72° 22′ de part et d'autre de la base. — Elle est d'un beau bleu de ciel passant au vert-de-gris, translucide. — Sa p. s. est de 2,88. — Comme elle n'est pas réductible au chalumeau, on pense qu'elle renferme quelque base qui n'a pas été aperçue par Chenevix.

Caractères. (6) (7) (8) *Cuivre arséniaté prismatique droit, olivénite.* Il cristallise en prisme rhomboïdal droit de 110° 50′ et 69°,10′. Il est d'un vert-olive ou d'un vert sombre, tantôt lamelleux, tantôt fibreux, translucide ou opaque. Sa p. s. est de 4,28. Au chalumeau il donne avec du plomb un grain métallique enveloppé de phosphate de plomb; ce qui prouve qu'il contient de l'acide phosphorique. — (6) *Olivénite de Carbarack.* (Klaproth.) — (7) (M. Kobell.) Sa formule est $(Cu^4P^5+8Aq)+6Cu^4As^5$. M. G. Rose pense que c'est un composé de phosphate et d'arséniate de cuivre, contenant chacun 1 atome d'eau. — (8) (Chenevix).

Caractères. (9) *Cuivre arséniaté prismatique triangulaire, aphanèse de Cornouailles.* (Chenevix.) Il cristallise en prismes obliques dont les angles sont de 124° et 56°, et dont les faces sont inclinées sur la base de 95°. Il est d'un vert bleuâtre devenant gris à la surface. Sa p. s. est de 4,28. Il paraît contenir de l'acide phosphorique.

(10) *Cuivre arséniaté amiantoïde de Cornouailles,* (Chenevix.)

Arséniates complexes. Parmi les arséniates de cuivre de composition complexe nous citerons les quatre suivans.

Digitized by Google

| | (1) | (2) | Cornouailles. (3) | Kupferschaum. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de cuivre | 0,225 | 0,190 | 0,352 | 0,439 |
| Oxide de fer | 0,275 | 0,355 | 0,034 | ..... |
| Acide arsénique | 0,355 | 0,310 | 0,208 | 0,250 |
| Acide phosphorique | ..... | ..... | 0,036 | ..... |
| Alumine | ..... | ..... | 0,080 | ..... |
| Eau | 0,120 | 0,100 | 0,222 | 0,175 |
| Carbonate de chaux | ..... | ..... | ..... | 0,136 |
| Gangue | 0,030 | 0,040 | 0,070 | ..... |
| | 0,985 | 0,995 | 1,002 | 1,000 |

(1) *Arséniate ferreux* (Chenevix); d'un bleu de ciel pâle, nacré, à cassure rayonnée. — Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. — Sa p. s. est de 3,40. Caractères.

(2) Autre *arséniate très ferreux*. (Chenevix.)

(3) *Arséniate alumineux de Cornouailles* (M. Wachmeister); cristallisé, bleu. Sa poussière est vert-olive. — Par une calcination graduée il devient d'un bleu pur, en perdant la moitié de son eau; puis il prend la couleur vert-bouteille foncé. — Sa composition peut être représentée par la formule $2\,(Al+Aq)+(Cu,f)^4\,(As,P)^5$. Caractères.

(4) *Kupferschaum de Falkeinsten* (dans le Tyrol). (M. Kobell); à structure feuilletée et rayonnée. Il est accompagné de malachite et de baryte sulfaté. M. Kobell croit que le carbonate de chaux s'y trouve en combinaison intime, parce qu'il existe dans les morceaux les plus purs et dont la transparence annonce la parfaite homogénéité. — Il adopte en conséquence la formule $5\,(CuAs+2Aq)+CaC^2$. Formule.

D. *Arsénite, condurrite.* — Ce minéral a été rencontré il y a peu d'années dans la mine de Condurrow en Cornouailles, par M. Phillips, mais non pas à l'état de pureté. — Le minéral décrit par M. Phillips est d'un noir brunâtre passant quelquefois au bleu. Sa poussière est d'un noir de suie. Sa cassure est conchoïde. Il est susceptible de recevoir le poli. — Sa p. s. est de plus de 5,0. — M. Faraday l'a trouvé composé de : Caractères.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Deutoxide de cuivre.. | 0,6050 |
| Acide arsénieux..... | 0,2594 |
| Soufre..... | 0,0306 |
| Arsenic..... | 0,0151 |
| Eau..... | 0,0899 |
| | 1,0000 |

Il le regarde comme un mélange d'arsenic métallique, d'arsénite et d'oxide de cuivre, et d'un peu de cuivre sulfuré.

ARTICLE V. — *Minéraux silicés.*

Le *silicate de cuivre* $CuS^2$ existe dans la nature combiné avec trois proportions d'eau différentes, et constitue par conséquent trois espèces, ce sont; 1°. la *dioptase*, 2°. le *kieselmalachite de Sibérie*, et 3°. la *sommervillite*. On a trouvé ces minéraux composés comme il suit.

Composition.

| | Dioptase. (1) | Kieselmalachite. (2) | (3) | (4) | Sommervillite. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. | 0,451 | 0,399 | 0,400 | 0,449 | 0,351 |
| Silice..... | 0,368 | 0,350 | 0,360 | 0,348 | 0,354 |
| Eau..... | 0,115 | 0,210 | 0,202 | 0,203 | 0,285 |
| Oxide de fer..... | ..... | 0,030 | ..... | ..... | 0,010 |
| Alumine. ..... | 0,024 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Chaux..... | 0,034 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Magnésie..... | 0,002 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Silex et argile..... | ..... | 0,011 | 0,021 | ..... | ..... |
| | 0,994 | 1,000 | 0,983 | 1,000 | 1,000 |

Caractères.

(1) *Dioptase du pays de Kirguis.* (M. Hess.) Cette espèce est très rare; elle est d'un beau vert-émeraude, translucide, d'un éclat vitreux, ordinairement cristallisée en hexaèdres réguliers. — Sa p. s. est de 3,30. — Au chalumeau, dans le matras, elle donne de l'eau, et noircit; sur le charbon elle devient noire au dard extérieur et rouge à la flamme intérieure; mais elle ne fond pas. Avec le borax elle se dissout aisément en un verre qui présente la réaction du cuivre; si l'on chauffe doucement le verre à la flamme extérieure il communique à cette flamme une belle couleur

Digitized by Google

verte qui ne dure qu'un instant; mais si on laisse refroidir le globule et qu'on le chauffe ensuite, la flamme se colore de nouveau; au moyen d'un bon feu de réduction l'on obtient un grain de cuivre. Avec le sel de phosphore la flamme n'est pas colorée. Avec la soude sur le charbon la dioptase produit un verre opaque de couleur sombre qui recouvre un grain de cuivre. — Elle est attaquable par les acides forts. — Sa formule est évidemment $CuS^3+Aq$.

(2) (3) *Kieselmalachite;* (2) *de l'Oural;* (3) *de Bogellosk* (en Sibérie) (M. Kobell); compacte, à cassure cireuse comme de la calcédoine, assez tendre pour se laisser couper au couteau, translucide sur les bords, d'un beau bleu de ciel tirant au verdâtre, à poussière verte. C'est le silicate $CuS^3+6Aq$; mais qui contient toujours en mélange une proportion notable, mais variable, de silice opaline, soluble dans les alcalis.

(4) *Kieselmalachite de Canaveilles* (Pyrénées-Orientales); amorphe, en morceaux un peu caverneux, d'un beau vert tirant légèrement sur le bleu, à cassure grenue presque terreuse. Il a une structure cristalline dans quelques parties, et alors il est translucide sur les bords. — Il est presque toujours intimement mélangé de cuivre carbonaté vert et bleu, de quarz et de lamelles calcaires; il contient aussi une certaine quantité de silice opaline, soluble dans les alcalis. Il est accompagné de cuivre pyriteux, de cuivre oxidulé, de fer oxidé, de fer hydraté hématite, etc. Il se trouve dans un grand nombre de filons qui traversent des roches primitives composées de granite porphyroïde, de schistes argileux micacés et de calcaire saccharoïde blanc grisâtre. — On peut en séparer le carbonate de cuivre au moyen de l'acide acétique employé à froid, ou au moyen de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque; mais l'ammoniaque lui enlève en même temps une certaine quantité d'eau. — Il est identique avec le Kieselmalachite de Sibérie.

(5) *Sommervillite de Sommerville*, dans le New-Jersey, sur les bords de la rivière Kariton. Elle se trouve dans le grès rouge, et elle est accompagnée de cuivre natif, de cuivre oxidulé, de cuivre carbonaté, de cuivre sulfuré, et, à ce



Digitized by Google

qu'il paraît, de kieselmalachite.— Elle se présente, 1°. en enduits minces d'un beau vert, transparens et à cassure vitreuse, adhérens à des morceaux de cuivre natif tuberculeux; 2°. en masses compactes, à cassure conchoïde, matte, grenue ou unie, opaques ou seulement translucides sur les bords, d'un beau bleu de ciel ou d'un bleu d'émail tirant souvent sur le verdâtre, très tendres et extrêmement légères. Lorsqu'on met les morceaux dans l'eau, au premier instant ils surnagent; mais bientôt ils absorbent une quantité considérable de ce liquide, ils tombent au fond du vase, et ils deviennent transparens comme l'hydrophane. 3°. Enfin la sommervillite se présente encore en masses compactes qui paraissent être semblables aux précédentes au premier coup d'œil, mais qui en diffèrent en ce qu'elles sont beaucoup plus pesantes, d'un bleu plus pâle et plus décidément verdâtre, et aussi en ce qu'elles sont beaucoup plus dures; il y en a même qui raient le verre et qui sont susceptibles de prendre un beau poli: ces masses sont d'ailleurs fréquemment cariées comme la pierre meulière. La première variété est à peu près pure, la seconde est souvent mélangée de silice opaline, soluble dans les alcalis; et la variété dure contient en outre du quarz silex. L'espèce pure doit être le silicate $CuS^2+4Aq$ qui contient:

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de cuivre. | 0,374 | 1,000. |
| Silice..... | 0,289 | |
| Eau..... | 0,337 | |

Il y a dans la variété dure jusqu'à moitié de silice soluble dans les alcalis.

### ARTICLE VI. — *Minéraux carbonés.*

On connaît trois *carbonates de cuivre*, 1°. le *carbonate anhydre*, 2°. le *carbonate bleu*, et 3°. le *carbonate vert*.

1°. Le *carbonate anhydre* est très rare, et n'a encore été rencontré que dans l'Indoustan. Il est d'un brun noirâtre foncé, en petites masses compactes ou terreuses, à cassure conchoïde quelquefois un peu lamelleuse, veiné de malachite. — M. Thomson y a trouvé:

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Deutoxide de cuivre. | 0,6075 | 0,9906. |
| Acide carbonique. .. | 0,1670 | |
| Peroxide de fer. .... | 0,1950 | |
| Silice. ..... | 0,0211 | |

2°. Le *carbonate bleu* cristallise sous des formes qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique de 98°,50 et 81°,10′, à faces terminales inclinées sur les pans de 91°,30′ et 88°,30′. Sa cassure est lamelleuse ou rayonnée, très éclatante.— Il est d'un beau bleu d'azur, translucide ou transparent, tendre et fragile. — Sa p. s. est de 3,608. — Il est identique avec le carbonate bleu des laboratoires. (*Voy.* p. 418.)

3°. Le *carbonate vert, malachite,* est d'un beau vert-émeraude passant au vert-de-gris. Sa forme principale est un prisme droit rhomboïdal d'environ 103° et 77°, et il présente des épigénies variées; mais il se trouve rarement cristallisé, et le plus souvent il est en masses fibreuses concentriques ou compactes. Il peut recevoir un très beau poli; aussi l'emploie-t-on comme objet de luxe et d'ornement. — Sa p. s. est d'environ 3,50. — Il est identique avec le carbonate vert des laboratoires. (*Voy.* p. 418.)

Il y en a une variété qui porte le nom de *vert de montagne*, et qui est de couleur olive. Il doit cette nuance à un mélange d'hydrate de peroxide de fer.

Les carbonates vert et bleu se trouvent très fréquemment associés. Ils ont leur gisement principal dans le grès rouge.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les *produits d'arts* qui se rapportent au cuivre sont très multipliés; mais il nous suffira de nous occuper des suivans :

1°. Le *cuivre rouge du commerce,*

2°. Le *cuivre noir* et les *cuivres bruts divers,*

3°. Les *minerais grillés,*

4°. Les *mattes,*

5°. Les *scories provenant de la fusion des minerais* et *des mattes,*

6°. Les *scories provenant du raffinage du cuivre brut,*



Digitized by Google

7°. Le *sulfate de cuivre,*

8°. Le *vert-de-gris.*

Les alliages ayant été déjà décrits, nous ne reviendrons pas sur ce sujet.

1°. *Cuivre rouge.* — Les analyses qui ont été faites ont donné les résultats suivans.

| | Dron-theim. (1) | Hongrie. (2) | Toka rouge. (3) | Toka gris. (4) | Pérou. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,995 | 0,992 | 0,978 | 0,958 | 0,978 |
| Plomb..... | 0,005 | ..... | 0,019 | 0,040 | ..... |
| Antimoine..... | ..... | 0,007 | ..... | ..... | ..... |
| Fer..... | ..... | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,020 |
| Soufre..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,002 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Cuivre rosette de Drontheim* en Norvége. — Il est recherché pour la fabrication du laiton.

(2) *Cuivre rosette de Hongrie.* — Il ne contient pas de plomb.

(3) (4) *Cuivre rosette de Toka* en Syrie; (3) d'un rouge-clair; (4) d'un rouge grisâtre foncé.

(5) *Cuivre du Pérou.* — Il paraît que c'est un cuivre noir qui n'a pas été raffiné. Il contient souvent une beaucoup plus grande proportion de fer. En Europe quand on veut le purifier on commence par le faire fondre à une température modérée, dans un four à réverbère, et il reste sur la sole une masse métallique, cassante, grenue, d'un rouge de cuivre taché de gris, qui contient :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Cuivre..} & 0,19\\ \text{Fer.....} & 0,81\\ \text{Soufre..} & \text{trace}\end{array}\right\}\ 1,00.$$

La plus grande partie du fer se sépare donc par liquation.

Le cuivre rouge qui a été bien affiné, et qui peut être réduit en feuilles minces et étiré en fils déliés, ne renferme que des traces inappréciables de fer ou de plomb; cependant lors même qu'il n'en contient pas du tout il possède des

Digitized by Google

qualités très variables et qui dépendent de la manière dont il a été travaillé. On attribue généralement cette variation à la présence d'une petite quantité soit d'oxide de cuivre, soit de carbone dont il est presque impossible de le débarrasser entièrement. M. Margerin a trouvé que le cuivre rosette de Chessy est imprégné de protoxide de cuivre dans la proportion de 0,035 à 0,070.

Il est fort difficile d'amener le cuivre à son degré *maximum* de ductilité et de ténacité; comme l'opération est généralement tenue secrète on n'en connaît pas encore bien la théorie. L'analyse d'un cuivre de Suisse très remarquable par sa flexibilité et sa mollesse pourra jeter quelque jour sur cette théorie. On y a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Potassium. | 0,0038 | 0,0088. |
| Calcium... | 0,0033 | |
| Fer..... | 0,0017 | |

Si c'est réellement au potassium et au calcium que ce cuivre doit ses excellentes qualités, il restera à trouver un moyen économique d'introduire dans le cuivre la petite quantité de ces métaux qui est nécessaire, pendant l'opération de l'affinage. C'est peut-être là le but que l'on atteint lorsque l'on fait subir au cuivre déjà affiné une seconde fusion, dans des creusets fermés, avec un mélange de charbon; opération qui a été jugée nécessaire dans toutes les usines où l'on a besoin de cuivre de première qualité pour les machines, etc.

2°. *Cuivre noir, cuivre brut.* — On qualifie de *cuivre noir* le cuivre que l'on obtient immédiatement du traitement des minerais et des mattes, et qui n'a pas été raffiné. On appelle *cuivre brut* les alliages de cuivre provenant d'opérations diverses, et dont on ne peut tirer parti qu'en en extrayant le cuivre.

Voici le résultat de quelques analyses.

Digitized by Google

| | Chessy. (1) | Chessy. (2) | Freyberg. (3) | Freyberg. (4) | Mansfeld. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre | 0,957 | 0,893 | 0,695 | 0,276 | 0,955 |
| Fer | 0,029 | 0,065 | 0,067 | 0,025 | 0,035 |
| Protoxide de fer | ..... | 0,024 | ..... | ..... | ..... |
| Cobalt | ..... | ..... | 0,013 | 0,197 | ..... |
| Nickel | ..... | ..... | 0,083 | 0,352 | ..... |
| Plomb | ..... | ..... | 0,060 | 0,124 | ..... |
| Zinc | 0,006 | ..... | 0,020 | ..... | ..... |
| Bismuth | ..... | ..... | 0,010 | ..... | 0,004 |
| Argent | ..... | ..... | 0,005 | ..... | 0,006 |
| Soufre | 0,008 | 0,003 | trace. | ..... | ..... |
| Arsenic | ..... | ..... | 0,035 | ..... | ..... |
| Silice | ..... | 0,013 | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,998 | 0,988 | 0,974 | 1,000 |

(1) *Cuivre noir de Chessy* et *de Saint-Bel.*—Il provient du traitement du cuivre pyriteux.

(2) Id. *provenant de la fonte au fourneau à manche du minerai de cuivre carbonaté.* ( M. Margerin. ) La silice et l'oxide de fer proviennent d'un mélange de scories.

(3) *Cuivre noir des usines de Freyberg.* (M. Lampadius.)

(4) *Cuivre brut provenant de la réduction des mauvaises scories d'affinage à Freyberg.* ( M. Lampadius. )

(5) *Cuivre noir provenant du minerai de cuivre marno-bitumineux de Mansfeld.* Il est d'un rouge terne, et sensiblement magnétique.

Le fer est dans le cuivre noir pour la plus grande partie à l'état métallique, et mélangé mécaniquement.

3° *Minerais grillés.* — Les *minerais sulfurés* et les *mattes* qui ont subi le grillage sont ordinairement des mélanges de matière non grillée, de divers oxides, de sulfates et de sous-sulfates. Quand le grillage a été complet il ne reste plus de soufre, et quand la matière a été chauffée fortement elle ne contient presque plus d'acide sulfurique.

Une matte provenant de la fusion, au fourneau à manche, des minerais d'argent maigres de Freyberg, et grillée, a donné à M. Lampadius :

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Oxide de cuivre.. | 0,0318 |
| Oxide de plomb. | 0,0912 |
| Protoxide de fer. | 0,7801 |
| Oxide de zinc.... | 0,0220 |
| Oxide d'antimoine. | 0,0146 |
| Acide arsénique.. | 0,0172 |
| Acide sulfurique.. | 0,0270 |
| Argent..... | 0,0019 |
| | 0,9858 |

4°. *Mattes.*—Les *mattes* qui proviennent du traitement des minerais de cuivre sont des sous-sulfures qui contiennent divers métaux et presque toujours beaucoup de fer; ainsi que le montrent les analyses qui suivent.

| | Chessy. (1) | Chessy. (2) | Mansfeld. (3) | Mansfeld. (4) | Freyberg. (5) | Freyberg. (6) | Hartz. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,270 | 0,660 | 0,586 | 0,598 | 0,298 | 0,031 | 0,236 |
| Fer..... | 0,400 | 0,080 | 0,132 | 0,158 | 0,424 | 0,585 | 0,190 |
| Zinc..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,017 | 0,023 | 0,032 |
| Plomb..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,069 | 0,092 | 0,325 |
| Antimoine... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,014 | ..... |
| Nickel..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,025 | ..... | ..... |
| Argent..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,001 | 0,002 | ..... |
| Arsenic..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,034 | 0,053 | ..... |
| Soufre..... | 0,250 | 0,210 | 0,232 | 0,226 | 0,120 | 0,170 | 0,178 |
| Matières terreuses..... | 0,080 | 0,050 | 0,006 | ..... | ..... | ..... | 0,004 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,956 | 0,982 | 0,988 | 0,970 | 0,965 |

(1) *Mattes provenant de la fusion du cuivre pyriteux grillé à Chessy.*

(2) *Mattes très riches,* et qui après avoir été grillées donnent du cuivre noir. Elles proviennent de la fusion des mattes précédentes après grillage. On y distingue une multitude de petits grains de cuivre métallique.

(3) *Mattes provenant de la fusion des minerais schisto-bitumineux de Mansfeld.* — Elles sont d'un noir brunâtre et en partie oxidées.

(4) *Mattes provenant du traitement des mattes précé-*

Digitized by Google

*dentes.* — Elles sont en plaques minces, d'un noir métalloïde, à cassure cristalline, mêlées d'une infinité de très petits grains cristallins de cuivre rouge.

(5) *Mattes de l'usine d'Untermuld,* près de Freyberg. (M. Lampadius.)

(6) *Matte provenant de la fusion des minerais d'argent maigres non grillés* et *sans addition de pyrites, à Freyberg.* (M. Lampadius.)

(7) *Matte provenant de la fusion des premières mattes que l'on obtient au Hartz* en faisant subir une fonte crue aux minerais de cuivre argentifères. La matte analysée était un peu oxidée à la surface. Elle contenait une quantité notable d'argent.

5°. *Scories de fusion.* — Les *scories de fusion des minerais de cuivre* sont de deux sortes : les unes ne contiennent que très peu d'oxide de fer, et les autres en sont au contraire très chargées. Les premières proviennent de la fusion soit des minerais non sulfurés, soit des minerais sulfurés, mais non grillés. Les scories ferrugineuses proviennent du traitement des minerais sulfurés, et qui contiennent du fer, tels que le cuivre pyriteux, le cuivre panaché, etc. ; et des mattes que l'on soumet au grillage avant de les fondre.

Quand on fond avec du quarz, ou avec des matières très siliceuses, des minerais sulfurés ou des mattes préalablement transformés par le grillage en un mélange de sulfures et d'oxides, on obtient un silicate de fer qui fait la base des scories, et une matte dans laquelle tout le cuivre se trouve concentré ; et en faisant subir un traitement semblable à cette matte, on la change en une nouvelle matte beaucoup plus riche, ou même on en extrait immédiatement tout le cuivre à l'état de cuivre noir. Ces opérations sont simples en apparence; cependant elles exigent beaucoup de soin dans l'exécution, sans quoi il arrive ou que les scories retiennent de l'oxide de cuivre, ou que la plus grande partie de l'oxide de fer se réduit, et forme des *loups* qui engorgent les fourneaux, etc. Pour atteindre le but qu'on se propose, c'est-à-dire pour extraire tout le cuivre aux moindres frais possible, et n'en pas laisser en quantité notable dans

Digitized by Google

les scories, il faut premièrement griller les minerais ou les mattes jusqu'à un certain point seulement, et d'autant moins avancé que la matière est plus ferrugineuse, parce que si l'on poussait trop loin le grillage d'une matière pauvre en cuivre on courrait le risque de perdre la plus grande partie de ce métal dans les scories et d'engorger le fourneau. Secondement il faut que les fourneaux dans lesquels on opère la fusion aient des dimensions convenables relatives à la nature du combustible, etc., et qu'ils reçoivent une certaine quantité de vent, de telle manière que la chaleur atteigne un certain degré, et ne le dépasse pas; enfin il faut surtout que la matière traverse le fourneau dans un temps qui ne soit ni trop long ni trop court. Quand la chaleur est trop basse les scories n'acquièrent pas une fluidité suffisante, et sont mélangées de grenailles de mattes ou de cuivre noir qui se trouvent perdus; quand au contraire la chaleur est trop élevée une grande quantité d'oxide de fer se réduit, il se forme des loups, et il peut même arriver que les scories, devenues trop siliceuses, perdent de leur fluidité. Lorsque le minerai traverse rapidement le fourneau les scories sont très fluides; mais elles retiennent beaucoup d'oxide de cuivre, parce que cet oxide n'est pas resté assez long-temps en contact avec le charbon pour qu'il puisse se réduire en totalité; enfin lorsque l'opération est conduite trop lentement, tout l'oxide de cuivre se réduit; mais il se réduit aussi beaucoup d'oxide de fer, les scories sont pâteuses, il se forme des loups, etc.

Une autre condition très importante aussi pour le succès est d'employer une proportion convenable de quarz ou de matières siliceuses: en trop grande quantité ces matières produiraient des scories qui ne seraient pas assez fusibles, etc.; en trop petite quantité au contraire elles ne dissoudraient pas tout l'oxide de fer, et il se formerait des loups.

On traite par *fonte crue*, c'est-à-dire sans grillage préalable, les minerais qui sont très chargés de gangue, surtout quand ces minerais sont argentifères.

Voici quelques exemples de composition de scories des deux sortes.

Digitized by Google

| | Chessy. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| Silice | 0,536 | 0,516 | 0,560 | 0,592 | 0,586 |
| Protoxide de cuivre | 0,002 | 0,040 | 0,010 | 0,012 | 0,036 |
| Protoxide de fer | 0,032 | 0,074 | 0,080 | 0,102 | 0,126 |
| Baryte | 0,194 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Chaux | 0,110 | 0,184 | 0,230 | 0,194 | 0,160 |
| Magnésie | 0,034 | 0,026 | 0,008 | 0,034 | trace. |
| Alumine | 0,084 | 0,115 | 0,080 | 0,058 | 0,050 |
| Potasse | ..... | 0,026 | 0,026 | 0,012 | ..... |
| | 0,992 | 0,981 | 0,994 | 1,004 | 0,958 |

| | Chessy. | | Mansfeld. | Garpenberg. | Nafve-Quare. |
|---|---|---|---|---|---|
| | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
| Silice | 0,560 | 0,550 | 0,496 | 0,565 | 0,565 |
| Protoxide de cuivre | 0,001 | 0,005 | ..... | ..... | ..... |
| Protoxide de fer | 0,070 | 0,119 | 0,132 | 0,149 | 0,062 |
| Chaux | 0,270 | 0,246 | 0,192 | 0,065 | 0,200 |
| Magnésie | trace. | trace. | 0,024 | 0,143 | 0,064 |
| Alumine | 0,096 | 0,070 | 0,122 | 0,060 | 0,094 |
| Acide fluorique | ..... | ..... | 0,012 | ..... | ..... |
| | 0,997 | 0,990 | 0,978 | 0,980 | 0,985 |

(1) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du deutoxide de cuivre dit* mine noire, *à Chessy*; vitreuses, d'un vert-bouteille, légèrement translucides. Elles ne contiennent presque pas d'oxide de fer quoique le minerai en renferme beaucoup, parce que ce métal est amené à l'état de sulfure, à la faveur du sulfate de baryte.

(2) (3) (4) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du minerai de cuivre carbonaté dit* mine bleue *à Chessy*, sous la direction de M. Thibaud : — on ajoute au minerai une certaine quantité de carbonate de chaux pour fondant; — (2) compactes, vitreuses, opaques, d'un rouge-brun approchant de la couleur de foie; — (3) compactes, vitreuses, d'un vert-bouteille, translucides sur les bords, remplies de grains de quarz rougis par du protoxide de cuivre : avant de faire l'analyse on a séparé exactement

Digitized by Google

ces grains de quarz ; — (4) compactes, vitreuses, bleuâtres, translucides. L'alcali que renferment ces scories provient du feld-spath dont le minerai est mélangé.

(5) (6) (7) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du minerai bleu*, sous la direction de M. Margerin, et analysées par lui. (5) Scories rouges ; elles ne se produisent que rarement et accidentellement ; on les repasse au fourneau. Leur formule est $Al\,S^3 + (Ca, fe, Cu)\,S^3$. — (6) Scories d'un noir grisâtre. Elles se forment assez fréquemment. Leur composition est représentée par la formule $Al\,S^2 + 2(Cu, fe)\,S^2$. — (7) Scories bleues ; ce sont celles que l'on obtient le plus fréquemment. Leur composition est représentée par la formule $Al\,S^3 + 3(Ca, fe)\,S^2$. — Toutes ces scories sont vitreuses et attaquables en partie par les acides concentrés.

(8) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du minerai de cuivre marno-bitumineux de Mansfeld*, avec addition de 0,05 à 0,06 de fluate de chaux ; vitreuses, d'un vert foncé presque noir, translucides.

(9) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du minerai de cuivre non grillé à Garpenberg* en Suède (M. Bredberg.) Elles sont vitreuses, d'un vert clair, et pénétrées de grains de quarz et de globules de matte. La partie analysée était pure. M. Bredberg prétend que le fer est à l'état de peroxide dans ces scories. — Le minerai est un cuivre gris qui a pour gangue un mélange de schiste talqueux, de quarz, de grenat, de spath fluor et d'un peu de chaux carbonatée. On y ajoute de la pierre calcaire et des scories de forge.

(10) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche des minerais de cuivre de Tunaberg crus, à Nafvequare* en Suède (M. Bredberg) ; vitreuses et semblables pour l'aspect à de l'obsidienne. Les minerais contiennent du cobalt gris, et ont pour gangue de la chaux carbonatée, du quarz et du mica. La fonte est difficile, les scories sont souvent mélangées de globules de matte, et il se forme des loups qui sont quelquefois très gros.

Digitized by Google

| | Chessy. (1) | Chessy. (2) | Valpeline. (3) | Mutiulo. (4) | Witiken. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,350 | 0,518 | 0,330 | 0,345 | 0,612 |
| Protoxide de cuivre. . . . . | trace. | 0,014 | 0,008 | 0,025 | 0,034 |
| ——— de fer. . . . . | 0,410 | 0,292 | 0,552 | 0,535 | 0,312 |
| Oxide de zinc. . . . . | 0,030 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Baryte. . . . . | 0,120 | 0,088 | ..... | ..... | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,030 | ..... | 0,010 | 0,031 | 0,030 |
| Magnésie. . . . . | 0,020 | ..... | ..... | 0,016 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,040 | 0,050 | 0,064 | 0,024 | 0,010 |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | trace. |
| | 1,000 | 0,962 | 0,964 | 0,976 | 0,998 |

| | Freyberg. (6) | Freyberg. (7) | Angleterre. (8) | Mansfeld. (9) |
|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,261 | 0,320 | 0,482 | 0,336 |
| Protoxide de cuivre. . . . . | ..... | ..... | 0,005 | 0,030 |
| ——— de fer. . . . . | 0,534 | 0,490 | 0,370 | 0,515 |
| Oxide de zinc. . . . . | 0,030 | 0,025 | ..... | ..... |
| ——— d'étain. . . . . | ..... | ..... | 0,030 | ..... |
| Baryte. . . . . | 0,060 | 0,045 | ..... | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,032 | 0,034 | 0,040 | 0,050 |
| Magnésie. . . . . | ..... | 0,010 | 0,011 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,041 | 0,045 | 0,018 | 0,056 |
| Acide sulfurique. . . . . | 0,021 | 0,021 | ..... | ..... |
| | 0,979 | 0,990 | 0,956 | 0,987 |

Les scories de cuivre ferrugineuses ressemblent toutes à des scories de forge. Elles sont moins métalloïdes, magnétiques, et leur structure est souvent très cristalline.

(1) (2) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche du cuivre pyriteux grillé à Chessy.*

(3) *Scories* id. *de Valpeline* en Piémont.

(4) *Scories* id. *de Mutiulo*, près de Figuera en Espagne.

(5) *Scories* id. *de Witiken* dans la Forêt-Noire.

(6) (7) *Scories provenant de la fusion au fourneau à manche des minerais cuivreux argentifères* et des *mattes à Freyberg*. (M. Lampadius.) Nous ne comprenons pas comment il peut se faire que ces scories contiennent de l'acide sulfurique.

Digitized by Google

(8) *Scories provenant du traitement des mattes de cuivre en Angleterre.*

(9) *Scories provenant du traitement des mattes cuivreuses grillées à Mansfeld.* Il se produit en même temps des loups que l'on a trouvés composés de :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,020 | 1,010. |
| Fer..... | 0,894 | |
| Cobalt.. | 0,078 | |
| Soufre.. | 0,018 | |

6°. *Scories de raffinage.* — Pour raffiner le cuivre on le tient en pleine fusion sous le vent d'un soufflet pendant un temps plus ou moins long, et jusqu'à ce qu'il ait pris la couleur et le grain du cuivre pur. L'opération se fait dans des petits foyers semblables à des feux de forge ou dans des fours à réverbère. Quand on affine dans des petits foyers on ajoute au cuivre une certaine quantité de plomb, et alors c'est la litharge qui sert de fondant aux matières qu'il faut scorifier. Lorsqu'on fait l'affinage dans des fours à réverbère on n'ajoute rien, le fondant est la silice que fournit la sole des fourneaux.

Dans l'un et l'autre cas le vent oxide rapidement les métaux étrangers, tels que le fer, le zinc, le plomb, l'antimoine, avec une certaine quantité de cuivre, et à une certaine époque de l'opération celui-ci reste pur ou ne retient que l'argent qui pouvait s'y trouver.

Digitized by Google

| | Sibérie. (1) | Hartz. (2) | Hartz. (3) | Glimmer-kupfer. (4) | Musen. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,254 | 0,223 | 0,239 | 0,016 | 0,580 |
| Protoxide de cuivre. . . . . | 0,160 | 0,062 | 0,198 | 0,505 | 0,030 |
| Oxide de plomb. . . . . | 0,482 | 0,674 | 0,517 | 0,041 | 0,058 |
| Protoxide de fer. . . . . | 0,038 | 0,010 | 0,012 | 0,011 | 0,196 |
| Oxide de zinc. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,004 |
| Protoxide d'antimoine. . . | ..... | ..... | ..... | 0,370 | ..... |
| Oxide de nickel et de cobalt | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,030 |
| —— d'argent. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,002 | ..... |
| Protoxide de manganèse. . . | 0,016 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Chaux. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,032 |
| Alumine . . . . . | 0,022 | 0,031 | 0,034 | ..... | 0,045 |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,008 | ..... |
| Charbon, etc. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,025 |
| | 0,972 | 1,000 | 1,000 | 0,953 | 1,000 |

| | Imphy. (6) | Mans-feld. (7) | Chessy. (8) | Vienne. (9) |
|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,350 | 0,138 | 0,236 | 0,384 |
| Protoxide de cuivre. . . . . | 0,030 | 0,720 | 0,054 | 0,020 |
| ——— de fer. . . . . | 0,528 | 0,138 | 0,538 | 0,582 |
| ——— de manganèse. . | 0,008 | ..... | ..... | ..... |
| Chaux. . . . . | ..... | ..... | 0,022 | ..... |
| Magnésie. . . . . | ..... | ..... | 0,010 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,044 | ..... | 0,032 | 0,014 |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | 0,074 | ..... |
| Charbon, etc. . . . . | 0,040 | ..... | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,996 | 0,966 | 1,000 |

(1) *Scories de raffinage au petit foyer de Sibérie;* compacte, d'un rouge foncé, opaque, à cassure conchoïde luisante.

(2) (3) *Scories provenant du raffinage au petit foyer du cuivre argentifère liquaté et ressué au Hartz.* (M. Karsten.) — (2) *Scories du commencement de l'opération.* — (3) *Scories de la fin de l'opération.*

Les scories qui se produisent dans l'opération du *rafraîchissage* qui se fait au fourneau à manche sont à peu près de même nature, car M. Karsten les a trouvé composées de :

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Silice..... | 0,201 |
| Protoxide de cuivre. | 0,051 |
| Oxide de plomb..... | 0,932 |
| Protoxide de fer.... | 0,060 |
| Alumine..... | 0,047 |
| | 0,991 |

Le *ressuage* du cuivre liquaté a beaucoup de rapport avec le raffinage. On sait qu'il consiste à exposer les pains, chauffés aussi fortement que possible sans les fondre, au contact de l'air, et qu'il s'en écoule des scories dans lesquelles la plus grande partie du plomb est entraînée. La composition de ces scories ne varie presque point pendant toute la durée de l'opération. Elles contiennent, terme moyen, selon M. Karsten :

| | |
|---|---|
| Silice..... | 0,125 |
| Protoxide de cuivre.. | 0,065 |
| Oxide de plomb..... | 0,790 |
| Protoxide de fer.... | 0,005 |
| Alumine..... | 0,015 |
| | 1,000 |

(4) *Glimmer-kupfer des usines du Harz.* (M. Stromeyer.) On appelle ainsi les particules écailleuses luisantes qui se montrent sur la tranche des cuivres qui proviennent des crasses de la liquation. Ces cuivres ont une couleur jaunâtre ; ils sont durs : on ne peut ni les laminer ni les tréfiler ; ils sont même impropres à la fabrication du laiton. Les particules micacées qu'ils renferment ne sont autre chose qu'une scorie cristallisée qui se forme pendant l'affinage, qui s'y infiltre, et qui y reste mêlée par une force d'adhésion considérable. Ces particules ont jusqu'à une ligne de diamètre ; mais elles sont très minces ; elles ont la forme d'une table hexaédrique ; leur couleur est intermédiaire entre le jaune d'or et le rouge de cuivre, elles ont un grand éclat métallique, mais elles sont translucides. On peut en déterminer exactement la proportion et les obtenir très pures en traitant le cuivre pas l'acide nitrique bien exempt d'acide muriatique, à la chaleur solaire.

(5) *Scories d'affinage au petit foyer de Musen* (Grand-

Digitized by Google

Duché du Rhin), prises au commencement de l'opération; bulleuses, noires, çà et là tachées de rouge.

Les scories qui proviennent de la fin du raffinage, après qu'on a ajouté du plomb, étant réduites avec 3 p. de flux noir, donnent 0,40 d'un alliage malléable d'un rouge grisâtre, composé de :

| | |
|---|---|
| Plomb..... | 0,717 |
| Cuivre..... | 0,203 |
| Antimoine..... | 0,019 |
| Zinc..... | 0,005 |
| Nickel et cobalt. | 0,030 |
| | 0,974 |

(6) *Scories de raffinage au four à réverbère de l'usine d'Imphy* (Nièvre), provenant du cuivre du Pérou.

Les scories que produit le cuivre de Russie, que l'on raffine aussi dans cette usine, sont rougeâtres et peu magnétiques. En les fondant avec 3 p. de flux noir elles donnent 0,36 à 0,40 d'une alliage métallique composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.... | 0,342 | 0,360. |
| Plomb.... | 0,012 | |
| Antimoine. | 0,006 | |

A Imphy on fond toutes les scories de raffinage au four à réverbère après les avoir mélangées de charbon, et l'on en retire du cuivre rouge et de nouvelles scories ferrugineuses qui retiennent encore 0,06 à 0,07 de cuivre.

A Fromelène (Ardennes) on raffine au four à réverbère le cuivre de Norvége avant de s'en servir pour préparer le laiton. Les scories qui se forment, et qui ne se produisent qu'en petite quantité, sont vitreuses, d'un rouge de cire à cacheter pâle, et opaques. Fondues avec 3 p. de flux noir elles donnent 0,56 d'un alliage composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,20 | 0,56. |
| Plomb.. | 0,36 | |

Il y a à Liége une usine dans laquelle on raffine le cuivre de Norvége et de Russie; pour cela on lui fait subir deux opérations. D'abord on le fond dans un four à réverbère chauffé avec du bois, et en tenant toujours le bain lui-même

Digitized by Google

couvert de bois, on le coule au bout d'un certain temps, puis on le casse en petits morceaux; on le mêle avec 0,12 à 0,15 de charbon de bois, et on le fait fondre ainsi mélangé, dans des creusets couverts, au fourneau à vent; il acquiert alors un très haut degré de ductilité. Il se forme au four à réverbère et dans les creusets des scories cuivreuses, qui étant fondues avec 3 p. de flux noir donnent, les premières 0,26 d'un alliage composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre..... | 0,11 | 0,26. |
| Plomb..... | 0,07 | |
| Antimoine.. | 0,08 | |

les secondes 0,21 d'un alliage qui contient :

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre.. | 0,06 | 0,21. |
| Plomb.. | 0,15 | |

(7) *Scories de raffinage de Mansfeld;* compactes, lamelleuses, d'un rouge de sang, magnétiques. On a compris dans la silice les bases terreuses qui n'ont pas été dosées.

(8) *Scories de raffinage au four à réverbère de Chessy*, produites au commencement de l'opération. C'est un mélange de silicates de fer et de cuivre et de mattes qui surnagent sur le bain aussitôt que la fusion est complète. Réduites, au creuset brasqué, à une température élevée, elles donnent un culot métallique composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Fer..... | 0,60 | 1,00. |
| Cuivre... | 0,20 | |
| Soufre... | 0,20 | |

(9) *Scories de raffinage du cuivre du Pérou au four à réverbère de la fonderie de Vienne* (Isère); d'un noir métalloïde, à cassure lamelleuse dans deux sens, et présentant de grands cristaux en lames carrées terminées par des biseaux dont la forme se rapporte à celle du pyroxène : la plupart de ces scories sont transparentes et d'un jaune-brun. Fondues au creuset brasqué avec 0,50 de marbre et 0,08 d'alumine elles donnent 0,470 de fonte douce et grise, et çà et là tachée de cuivre.



Digitized by Google

*Scories de raffinage de Chessy.*

| | Au bois. | | | A la houille. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Silice. . . . . | 0,330 | 0,130 | 0,220 | 0,275 | 0,130 | 0,262 |
| Protoxide de fer. . . | 0,621 | 0,769 | 0,684 | 0,579 | 0,750 | 0,660 |
| Oxide de cuivre. . . | 0,012 | 0,050 | 0,090 | 0,020 | 0,035 | 0,040 |
| Alumine. . . . . | 0,020 | ..... | ..... | 0,013 | 0,002 | ..... |
| Fer métallique. . . . | ..... | ..... | ..... | 0,068 | 0,042 | 0,022 |
| Soufre. . . . . | ..... | 0,006 | trace. | 0,042 | 0,025 | 0,013 |
| | 0,983 | 0,955 | 0,994 | 0,997 | 0,984 | 0,997 |

(1) (2) (3) *Scories provenant du raffinage du cuivre au four à réverbère chauffé au bois à Chessy.* (M. Margerin.)

(4) (5) (6) *Scories provenant du raffinage du cuivre au four à réverbère chauffé à la houille à Chessy.* (M. Margerin.)

Ces scories sont en général caverneuses, d'un gris de fer plus ou moins foncé, et métalloïdes, à grains fins quelquefois cristallins, à cassure inégale, anguleuse, magnétiques : on y rencontre çà et là de petits cristaux rougeâtres de silicate ou d'oxidule de cuivre : elles renferment des grenailles de cuivre dans la proportion d'environ 0,20. On les refond au fourneau à manche. Elles se composent d'un mélange de silicate et de sulfure de fer.

(1) (4) *Scories du premier décrassage.* — (2) (5) *Scories du second décrassage.* — (3) (6) *Scories du dernier décrassage.*

Le cuivre noir soumis au raffinage contient, selon M. Margerin, après le premier décrassage 0,060 de fer et 0,011 de soufre, un peu avant le *travaillement* 0,012 de fer et 0,005 de soufre, au moment où commence le *travaillement* 0,004 de soufre et 0,005 d'oxigène, après le *travaillement* 0,006 d'oxigène, et au moment de la coulée 0,008 d'oxigène.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Sous le rapport des essais par la *voie sèche* on doit partager les matières cuivreuses en quatre classes, comme il suit.

Digitized by Google

Ire CLASSE. Matières cuivreuses qui ne contiennent ni soufre, ni sélénium, ni arsenic, ni métaux étrangers autres que le fer : ce sont le cuivre natif, oxidulé, oxidé, carbonaté, silicaté et phosphaté ; le cuivre de cément, le cuivre pyriteux et panaché complètement grillés, les scories diverses non plombeuses.

IIe CLASSE. Matières cuivreuses contenant du soufre ou du sélénium ; mais dans lesquelles il n'y a pas de métaux étrangers autres que le fer : ce sont le cuivre sulfuré, sélénié, pyriteux, panaché, crus ou grillés en grands ; les mattes provenant du traitement de ces minerais ; les sulfates.

IIIe CLASSE. Matières cuivreuses sulfurées, etc., qui contiennent divers métaux étrangers autres que le fer : ce sont le sulfure arsenical, antimonial, stannifère, la bismuthique, la bournonite, le nadelère, l'arséniure, les arséniates, le cuivre gris, la vauquelinite, les mattes provenant du traitement de ces minerais, et les scories plombeuses.

IVe CLASSE. Alliages divers.

### ARTICLE PREMIER. — *Matières de la* Ire *classe.*

*Matières riches.* — L'essai des matières de la première classe ne présente aucune difficulté, et donne des résultats très exacts. Quand les matières ne sont pas très pauvres cet essai se fait absolument de la même manière que l'essai des matières plombeuses oxidées ; seulement, comme l'oxide de cuivre contient plus d'oxigène que l'oxide de plomb, il faut employer une plus forte proportion de réductif. L'expérience a appris que 3 p. de flux noir ordinaire suffisent toujours : après avoir bien mélangé la matière avec le flux, placé le mélange dans un creuset, qui ne doit être rempli qu'aux trois quarts tout au plus, et recouvert ce mélange d'une légère couche de flux pur, on chauffe graduellement pendant un quart d'heure, dans un petit fourneau capable de produire une température de 50 à 60° p., puis on met le couvercle sur le creuset, on l'enveloppe de gros charbons, et l'on adapte au fourneau un tuyau aspirateur de 1 mètre de hauteur environ pour donner un coup de feu et mettre le cuivre

Opération.

Proportion de flux.



Digitized by Google

en pleine fusion. Il est inutile que ce coup de feu dure plus d'un quart d'heure ; mais d'ailleurs cela n'aurait aucun inconvénient, parce qu'à la température de 60° le cuivre est à peu près fixe. Quand le creuset est refroidi on le casse, et si l'essai a bien réussi l'on trouve au fond un culot de cuivre rouge qui n'adhère pas aux parois, et qui se détache nettement des scories.

Scories. *Matières pauvres.* — Les scories qui proviennent du traitement métallurgique des minerais de cuivre peuvent être essayées de la manière que nous venons de décrire lorsqu'elles sont un peu riches ; mais quand elles contiennent moins de 0,02 à 0,03 de cuivre on ne peut plus employer le même moyen, parce que cette petite quantité de cuivre resterait dans le flux, ou combinée ou disséminée en très petites grenailles. Dans ce cas, si la scorie est attaquable par les acides, il faut en faire l'essai par la *voie humide* en procédant comme nous l'indiquerons un peu plus loin ;

Voie sèche. si elle est inattaquable ou difficilement attaquable, il est commode de l'essayer comme un minerai de fer, et de rechercher ensuite le cuivre qui se trouve en totalité dans le culot, en traitant celui-ci par la *voie humide*. La plupart des scories de cuivre qui sont inattaquables par les acides fondent bien, dans un creuset brasqué, à la température de 150° p. sans aucune addition ; néanmoins leur fusion est plus facile encore lorsqu'on y ajoute 0,15 à 0,20 de carbonate de chaux. Quant à celles qui sont attaquables par les acides, elles contiennent ordinairement beaucoup d'oxide de fer et sont analogues aux scories de forge par leur composition. Si l'on voulait en faire un essai par la *voie sèche*, il faudrait aussi les mélanger avec 0,15 à 0,20 de leur poids de carbonate de chaux ; le cuivre serait disséminé dans le culot de fonte, et ne serait pas visible s'il n'était qu'en petite quantité ; mais on l'en séparerait par la *voie humide*.

Voie humide. Pour doser le cuivre par la *voie humide* on traite la matière bien porphyrisée par de l'eau régale b. contenant beaucoup plus d'acide muriatique que d'acide nitrique, ou mieux encore par de l'acide muriatique seul

Digitized by Google

lorsque cet acide peut agir efficacement; on rapproche presqu'à sec, on reprend le résidu par de l'acide muriatique, on étend d'eau; on filtre, pour séparer la silice gélatineuse et toutes les substances insolubles, et l'on précipite le cuivre contenu dans la liqueur. — Pour opérer cette précipitation le moyen le plus commode consiste à plonger dans la liqueur une lame de fer bien décapée, et à l'y laisser tant qu'il se dépose du cuivre. La précipitation peut se faire à froid ou à chaud : à froid elle n'a lieu que lentement, et exige au moins vingt-quatre heures; mais à la chaleur voisine du degré de l'ébullition elle est complète au bout d'une heure ou deux : dans tous les cas il est très essentiel d'entretenir la liqueur dans un état d'acidité très prononcée, en y ajoutant de temps à autre de l'acide muriatique ou de l'acide sulfurique, sans quoi il se formerait un sous-sel de fer insoluble qui se précipiterait avec le cuivre. Quand on a pris toutes les précautions convenables, le cuivre est en feuillets minces, légers, d'un beau rouge et parfaitement pur. On le lave rapidement à très grande eau, et jusqu'à ce que les liqueurs ne se troublent plus par le nitrate d'argent; on le fait sécher dans du papier joseph à une chaleur inférieure au degré de l'ébullition, et on le pèse. Si on le desséchait à une chaleur trop forte au contact de l'air il s'oxiderait sensiblement surtout si le lavage n'avait pas été exécuté avec le plus grand soin. Quelquefois le cuivre précipité est mélangé de petites écailles de fer qui se sont détachées de la lame qui a servi à faire la précipitation; alors il est magnétique, ce qui n'a pas lieu quand il est pur. On évite cet inconvénient en employant des lames de fer qui ne soient pas trop minces, et en agitant fréquemment le précipité dans la liqueur maintenue très acide. — On dose le cuivre d'une manière plus exacte encore que par le fer en employant l'hydrogène sulfuré pour le précipiter. Ce réactif peut en faire reconnaître les plus petites traces; il convient à cause de cela de s'en servir quand on a à examiner des matières extrêmement

Fer.

Hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

pauvres. Alors il faut, toutes les fois que cela se peut, opérer la dissolution de la matière dans de l'acide muriatique et non dans l'eau régale, afin d'éviter la suroxidation du fer; car quand ce métal est oxidé au *maximum*, il est ramené au *minimum* d'oxidation par l'hydrogène sulfuré, et il se fait un dépôt de soufre qui empêche de discerner de très petites traces de sulfure de cuivre. Après avoir lavé celui-ci, on le sèche et on le grille dans une petite capsule de platine ou de porcelaine; et si son poids est très peu considérable on considère le résidu du grillage comme du deutoxide pur.

ARTICLE II. — *Matières de la 2e classe.*

Flux noir. Les matières cuivreuses de cette classe sont ou sulfurées ou sulfatées : examinons d'abord ces dernières.

1°. *Matières sulfatées.* — Les sulfates de cuivre donnent avec les flux réductifs du cuivre rouge très pur et forment une scorie qui contient un sulfure double à base de métal alcalin et de cuivre. La proportion de sulfure de cuivre est d'autant plus grande, et par suite la proportion du cuivre rouge mis à nu est d'autant moindre, jusqu'à un certain point, que l'on emploie plus de réductif. Mais si l'on fond le sulfate avec un flux alcalin qui ne contienne que la quantité strictement nécessaire de réductif pour amener l'oxide de cuivre à l'état métallique, la totalité de ce métal se réduit effectivement, et la scorie ne contient que de l'acide sulfurique et pas de sulfure. Ainsi l'on a trouvé par expérience que le sulfate neutre anhydre pur donne : 1° avec 3 p. de flux noir ordinaire, 0,27 de cuivre rouge (environ les deux tiers de ce qu'il contient), et une scorie noire cristalline très sulfureuse; et 2° avec un peu moins de 2 p. du même flux, 0,37 de cuivre, et une scorie d'un gris clair, très peu sulfureuse. Quand on n'emploie que 1 p. de flux noir, il n'y a pas assez de charbon pour réduire tout l'oxide, et alors on a 0,12 à 0,14 de cuivre métallique enveloppé d'une scorie rouge, vitreuse et opaque, composée de protoxide de cuivre et d'alcali, et par-dessus une couche de sulfate de potasse fondu, cris-

Digitized by Google

tallisé et incolore. On voit d'après ce qui vient d'être dit, que, pour extraire tout le cuivre d'un sulfate par la *voie sèche*, il faut rechercher par tâtonnement la proportion de flux réductif qui donne le résultat *maximum*, et qui en même temps produit des scories qui ne soient pas sensiblement sulfureuses.

Les sulfates de cuivre étant totalement décomposés par la chaleur, un moyen plus sûr et plus commode d'en faire l'essai consiste à les calciner à la chaleur blanche, dans un creuset de platine que l'on découvre de temps en temps pour que les vapeurs en sortent plus facilement, et jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus aucune odeur d'acide sulfureux. Le résidu ne contient plus que des oxides, et en le fondant avec trois fois son poids de flux noir, on en extrait exactement le cuivre à l'état métallique. Calcination.

On pourrait encore pour faire l'essai d'une matière cuivreuse sulfatée, la fondre dans un creuset de terre avec 1 à 2 p. de carbonate de soude, couler la matière fondue dans une lingotière, la piler, et la fondre de nouveau dans le même creuset qui aurait servi à la première opération, après l'avoir mélangée avec environ son poids de flux noir. Par la fusion avec le carbonate de soude on décomposerait le sulfate de cuivre, il se formerait du sulfate de soude et un cuprate alcalin, et celui-ci serait ensuite complètement réduit par le flux noir, sans qu'il puisse se produire de sulfure de cuivre. Carbonate alcalin.

2°. *Matières sulfurées.* — On essaie les matières cuivreuses sulfurées pour mattes et pour cuivre. L'essai pour matte est ce qu'on appelle une *fonte crue*; il a pour objet de faire connaître la proportion de sulfures et la proportion de gangue contenues dans une matière cuivreuse, et par conséquent la quantité de matte que cette matière pourra produire dans une *fonte crue* faite en grand.

L'*essai pour matte* est simple et facile, il se réduit à fondre la matière avec un réactif qui soit capable de déterminer la fusion de la gangue, et qui n'exerce aucune action décomposante sur les sulfures. Aucun flux ne remplit mieux ces conditions que le borax. Avec parties égales Fonte crue.

Digitized by Google

de borax vitrifié toutes les substances que l'on peut avoir à essayer fondent très bien à la température de 60° p.

Creusets. On emploie ordinairement des creusets nus pour ces sortes d'essais, mais alors il faut de grandes précautions pour recueillir la matte sans rien perdre, parce qu'elle adhère au creuset et qu'elle est très fragile. On évite cette difficulté en se servant de creusets brasqués; cela est même presque indispensable quand la matière est très pauvre.

Chaux, baryte quarz. Si l'on voulait n'employer pour fondant que les mêmes substances dont on fait usage en grand, la chaux, la baryte, le quarz, il faudrait faire l'expérience dans un creuset brasqué, à la température de 150° p., en procédant absolument comme pour un essai de fer.

Remarque. Il est essentiel de remarquer que dans tous les cas la matte ne se compose que de sulfures au *minimum*, tandis que les sulfures peuvent se trouver à un plus haut degré de sulfuration dans les minerais; il se sublime alors une certaine quantité de soufre pendant la fusion, et l'on ne peut par conséquent pas conclure par différence le poids des gangues d'après le poids de la matte.

Voie humide. En procédant par la *voie humide* on détermine facilement la proportion des gangues, et par suite celle du sulfure; mais on ne peut pas en conclure la proportion de matte qui résulterait d'une fonte crue, parce que la nature des sulfures n'étant pas connue, on ne sait pas combien ils peuvent perdre de soufre en se fondant. En combinant les deux méthodes on acquiert une connaissance complète sur la nature de la substance soumise à l'essai. Pour faire l'épreuve par la *voie humide*, on traite la matière, réduite en poudre, par l'acide acétique, qui ne dissout que la gangue calcaire; on dessèche, on pèse; puis on fait bouillir le résidu avec de l'eau régale, on le lave, on le grille pour brûler le soufre, on pèse les gangues pierreuses inattaquables dont se compose ce dernier résidu, et l'on a la proportion de la partie métallique par différence.

Remarque. Tout ce que nous venons de dire suppose que la matière à essayer ne contient pas une quantité notable d'oxide de cuivre ou d'oxide de fer. Dans le cas contraire, ces

Digitized by Google

oxides se dissolvant dans l'eau régale ou dans l'acide acétique, on n'aurait pas la véritable proportion des sulfures par la méthode que nous venons de décrire. On ne pourrait pas non plus déterminer cette proportion par la *voie sèche;* mais on aurait exactement la proportion de matte susceptible d'être produite en grand, et c'est la chose essentielle. En fondant le minerai dans un creuset brasqué, avec du borax ou tout autre flux non désulfurant, la matte se composerait des sulfures et des métaux provenant des oxides réduits par la cémentation.

Essai pour cuivre.

L'*essai pour cuivre* des matières sulfurées exige nécessairement un grillage, et un grillage fait avec un tel soin, qu'après cette opération il ne reste ni soufre ni acide sulfurique dans la matière, sans quoi dans la fusion subséquente avec un flux réductif, les scories retiendraient une certaine quantité de cuivre. Tous les autres procédés que l'on a tenté d'employer ont été sans succès ou ont présenté trop de difficultés pour qu'on puisse proposer d'en faire un usage habituel. La présence du fer, dont le sulfure a une affinité très grande pour le sulfure de cuivre, a surtout présenté un obstacle qu'il paraît extrêmement difficile de surmonter.

Nitre.

Nous avons déjà vu comment se comporte le sulfure de cuivre avec les carbonates alcalins, les alcalis caustiques et le nitre. Avec le nitre on peut en extraire tout le cuivre, mais difficilement, et en recherchant par des expériences réitérées la proportion de réactif qui donne le *maximum* de produit. Le sulfure de cuivre fondu avec un mélange de carbonate alcalin et de fer métallique abandonne une certaine quantité de cuivre; mais il paraît que cette quantité ne peut pas dépasser les trois quarts de ce que contient le sulfure : on obtient ce *maximum* en employant 4 p. de carbonate de soude et 0,30 à 0,40 de fer métallique en limaille ; les scories sont noires et homogènes.

Fer et alcali.

Cuivre pyriteux et alcalis.

Le cuivre pyriteux est décomposé par les carbonates alcalins, mais sans abandonner de cuivre rouge : il se forme une scorie sulfureuse homogène, noire et cristalline, qui contient du sulfure alcalin, du sulfure de fer, du sulfure de cuivre et de l'oxide de fer. — Avec le flux noir il produit

Digitized by Google

une scorie très fluide, homogène, cristalline et d'un noir métalloïde, dans laquelle on ne distingue pas la plus petite trace de cuivre rouge. Le résultat est le même quand on ajoute du fer : ce métal est tout-à-fait inerte, et reste disséminé dans la scorie.

Cuivre pyriteux et nitre.

Le cuivre pyriteux est facilement attaqué par le nitre, et à l'aide de ce réactif on peut en extraire à volonté soit le sulfure de cuivre, soit le cuivre métallique; mais pour arriver à ce résultat il faut rechercher par tâtonnement la proportion convenable de nitre; ce ne peut donc pas être un bon mode d'essai. Pour que la scorie soit bien liquide, et que la matière métallique puisse s'en séparer et se réunir en culot, il faut ajouter au nitre une certaine quantité de carbonate alcalin et de borax. Avec 1 p. de nitre, 2 p. de carbonate de soude, et 1 p. de borax, le cuivre pyriteux pur donne 0,36 à 0,46 de sulfure de cuivre; avec le double de nitre il produit environ 0,30 de cuivre rouge pur.

Grillage des sulfures.

Le grillage du sulfure de cuivre pur, ou combiné avec du sulfure de fer, est une opération facile à faire; la seule précaution qu'elle exige est de ménager la chaleur pendant quelques instans, afin d'éviter l'agglomération; mais dès qu'il s'est produit une certaine quantité d'oxide on peut chauffer jusqu'au rouge naissant sans avoir à craindre cet inconvénient. On doit agiter continuellement la matière afin d'amener successivement toutes les particules au contact de l'air. Lorsque le grillage est un peu avancé il est bon de pousser la chaleur jusqu'au rouge vif, de temps à autre, pour faire réagir les uns sur les autres les sulfures et les sulfates, et en opérer la décomposition réciproque. Enfin quand le dégagement d'acide sulfureux a tout-à-fait cessé l'on chauffe au blanc pendant quelques minutes pour décomposer jusqu'aux dernières traces de sulfate. Lorsque le grillage a été exécuté avec soin, la matière fondue ensuite avec trois à quatre fois son poids de flux noir donne à peu près tout le cuivre qu'elle contient, et tout le fer reste disséminé dans la scorie, partie à l'état d'oxide, partie à l'état métallique, mais très

Digitized by Google

divisé. Si le grillage était imparfait les scories seraient sulfureuses et retiendraient du cuivre en combinaison.

Quand la matière cuivreuse est pauvre et contient beaucoup de fer, les scories qui résultent de l'essai sont toujours pâteuses, et quelque soin qu'on prenne, il y reste quelques petites grenailles de cuivre dont le poids s'élève quelquefois jusqu'à 0,02 à 0,03. On peut à la vérité atténuer cette perte en ajoutant au flux noir environ 1 partie de borax pour rendre les scories plus liquides; mais il est préférable, dans ce cas, de doser le cuivre par la *voie humide*, en dissolvant dans l'eau régale et précipitant par une lame de fer, selon la marche que nous avons décrite. La *voie humide* est même beaucoup plus commode que la *voie sèche* pour essayer tous les minerais de la seconde classe, et elle a sur cette dernière un tel avantage, que les anciens docimasistes, qui pourtant avaient une grande prédilection pour la *voie sèche*, conseillaient souvent néanmoins de l'employer pour les minerais pyriteux.

Matières très ferreuses.

Voie sèche.

Voie humide.

### ARTICLE III. — *Matières de la 3e classe.*

L'essai par la *voie sèche* des matières cuivreuses de cette classe se fait absolument de la même manière que l'essai des matières de la seconde classe. On grille, et l'on fond ensuite avec trois parties de flux noir. On en sépare ainsi tout le soufre et une grande partie de l'arsenic; mais on n'en obtient pas le cuivre à l'état de pureté. Après la fusion avec le flux noir, ce métal retient en alliage tous les métaux que contenait la matière soumise à l'essai, ainsi qu'une certaine quantité d'arsenic. Pour l'avoir pur il faut lui faire subir une opération qu'on appelle le *raffinage*, et que nous décrirons en traitant de l'essai des matières de la quatrième classe.

Le grillage des matières de la troisième classe exige quelque soin, parce que ces matières sont ordinairement très fusibles, surtout lorsqu'elles contiennent du plomb; mais il est pourtant facile d'éviter l'agglomération en ménageant la chaleur dans le commencement, et en ne l'élevant qu'au-

Grillage.

Digitized by Google

tant que cela est nécessaire pour qu'il y ait dégagement d'acide sulfureux ou d'acide arsénieux. Vers la fin on peut donner un coup de feu pour décomposer les sulfates, mais avec grande précaution toutefois, afin qu'il n'y ait ni fusion ni ramollissement; il faudrait même s'en abstenir si la matière était très plombeuse.

Fonte crue préalable.

Il y a souvent de l'avantage à soumettre le minerai à une fonte crue avant de le griller. Par là tous les sulfures sont ramenés au *minimum*, il se volatilise une très grande quantité d'arsenic, et il en résulte que le grillage dure moins long-temps et présente moins de difficulté, parce qu'en perdant du soufre et de l'arsenic, la matière devient beaucoup moins fusible. La fonte crue doit toujours s'exécuter dans un creuset brasqué, avec addition d'une certaine quantité de borax, et il y a avantage à l'opérer à la plus haute température possible. Il convient souvent aussi de se servir de creusets brasqués pour réduire la matière grillée : dans ce cas on peut remplacer le flux noir par du carbonate de soude et n'employer que poids pour poids de ce fondant. Si l'on se servait de creusets nus, soit pour la fonte crue, soit pour la réduction, il arriverait, si l'alliage était très cassant, ce qui est le cas le plus ordinaire, qu'on ne pourrait le détacher du creuset que par fragmens, et qu'on s'exposerait à en perdre une partie.

Creusets.

*Matières sulfurées.* — Les matières cuivreuses sulfurées dont nous nous occupons donnent en général, avec le carbonate de soude ou avec le flux noir, des mattes sulfureuses et alcalines et des arséniures ou des antimoniures; mais elles ne donnent jamais de cuivre rouge. Elles peuvent au contraire produire une certaine quantité de cuivre rouge quand on les traite par le nitre. Nous allons citer pour exemple les résultats que l'on obtient avec le *sulfure arsenical de Sainte-Marie* (nos 6 et 7, page 438). Ce minéral perd par la fonte crue 0,25 à 0,30 de son poids; la substance qui se volatilise est de l'arsenic contenant une petite quantité de soufre en combinaison, et le résidu se compose de sulfures au *minimum*. Le minerai cru perd 0,27 de son poids par le grillage; il produit une

Fonte crue.

Grillage.

Digitized by Google

fumée arsenicale très abondante à la première impulsion de la chaleur, et peu à peu ces fumées sont remplacées par des vapeurs d'acide sulfureux. Le minerai fondu ne perd que 0,05 à 0,06 au grillage, et exhale à peine l'odeur de l'arsenic.

Avec moins de son poids de carbonate de soude ou moins du quart de son poids de flux noir le minerai de Sainte-Marie produit une matte homogène d'un gris bronzé et très cristalline. Avec 3 à 4 p. de carbonate de soude ou 1 partie de flux noir il donne 0,38 tout au plus d'arséniure de cuivre, et une scorie noire, sulfureuse, qui contient beaucoup de sulfure d'arsenic, du sulfure d'antimoine et du sulfure de cuivre. Flux alcalins.

On a essayé d'en extraire le cuivre à l'état de sulfure en le fondant avec du carbonate de soude et du soufre; mais le résultat de toutes les expériences a été une scorie sulfureuse homogène, cristalline, d'un noir bronzé métalloïde, dans laquelle le sulfure de cuivre était tout entier en combinaison. Sulfures alcalins.

Enfin le même minerai étant chauffé avec un mélange de carbonate de soude et de nitre, donne à volonté de l'arséniure de cuivre, du cuivre rouge, ou une scorie oxidée sans matte, selon la proportion de nitre que l'on emploie. On a de l'arséniure accompagné d'une matte si l'on mêle au minerai 1 p. de nitre au plus avec 2 p. de carbonate de soude pour tempérer la déflagration. On a du cuivre rouge si l'on porte la proportion du nitre à 1 $\frac{1}{2}$ p. ou 1 $\frac{3}{4}$ p. et enfin tout est oxidé quand on élève cette proportion à plus de 2 p. Nitre.

*Arséniates.* — Les *arséniates* de cuivre sont complètement réduits lorsqu'on les fond avec 3 p. de flux noir. Il s'en dégage des vapeurs arsenicales; mais néanmoins c'est de l'arséniure qu'on obtient et jamais du cuivre. Flux noir.

*Arséniures.* — En soumettant un *arséniure de cuivre* quelconque au grillage il s'en dégage de l'acide arsénieux et il se forme de l'oxide de cuivre et de l'arséniate du cuivre. Si l'on chauffe de temps à autre un peu fortement avant que l'opération soit terminée, l'arséniate formé et l'arséniure non Grillage.

Digitized by Google

encore grillé réagissent l'un sur l'autre, et il se produit de l'acide arsénieux qui se sublime. Enfin si, lorsque tout l'arséniure a été oxidé par le grillage, on ajoute une petite quantité de charbon en poudre et qu'on chauffe au rouge vif, il se dégage encore de l'acide arsénieux qui provient de la réduction de l'arséniate. On parvient de cette manière à expulser la plus grande partie de l'arsenic; mais la matière grillée en retient toujours une certaine quantité, et elle donne avec les flux réductifs du cuivre qui n'est jamais parfaitement ductile.

*Vauquelinite.* — La *vauquelinite* se fond bien avec 3 à 4 p. de flux noir : le cuivre et le plomb se réunissent en un seul culot; l'acide chrômique est ramené à l'état d'oxide vert, et celui-ci reste en suspension dans la scorie.

*Essai par voie humide.* — On peut doser le cuivre contenu dans les matières de la troisième classe par la *voie humide;* mais l'opération n'est pas aussi simple que pour les matières de la deuxième classe. Il faut dissoudre dans l'eau régale, étendre d'eau, sursaturer la liqueur avec de l'ammoniaque, filtrer et laver le précipité avec de l'eau ammoniacale jusqu'à ce qu'elle cesse de se colorer en bleu; alors tout le cuivre se trouve dans la dissolution. On fait bouillir cette dissolution pour en chasser l'ammoniaque en excès, on la sursature d'acide muriatique ou d'acide sulfurique, et l'on en précipite le cuivre par une lame de fer; mais il faut observer que le cuivre n'est pur que lorsque la matière soumise à l'essai ne renferme pas d'arsenic. Nous avons supposé aussi qu'elle ne contenait pas d'argent : si ce métal s'y trouvait en quantité notable il serait nécessaire de filtrer la liqueur résultant du traitement par l'eau régale, avant de la précipiter par l'ammoniaque.

### ARTICLE V. — *Matières de la 4e classe.*

Les matières cuivreuses de cette classe sont des alliages qui peuvent provenir soit des travaux métallurgiques, soit de l'essai en petit des matières de la troisième classe. On peut déterminer la proportion de cui-

Digitized by Google

vre contenue dans ces alliages par *voie humide* ou par *voie sèche*. Par *voie humide* on procède comme il vient d'être dit; par *voie sèche* on pratique ce qu'on appelle le *raffinage*. Voie humide.

*Raffinage.* — Le *raffinage* est analogue à la coupellation, ou plutôt c'est une véritable coupellation faite sur le cuivre, et qui a pour objet d'en séparer tous les métaux avec lesquels il peut être allié, et qui sont tous plus oxidables que lui. L'opération ne donne pas tout le cuivre à l'état de pureté et ne permet de le doser que d'une manière approximative. Néanmoins elle est d'une grande utilité, parce qu'étant analogue au raffinage que l'on pratique en grand, elle donne le moyen de déterminer la quantité de cuivre pur qu'on pourra extraire d'un alliage par les traitemens métallurgiques. Voie sèche.

Le raffinage du cuivre se fait dans un fourneau de coupelle; mais comme il exige une très haute température, il est nécessaire de se servir d'un fourneau un peu grand et tirant bien. Quelques personnes conseillent même d'activer le feu par le vent d'un soufflet dirigé sous la grille; mais cette disposition, qui est assez embarrassante, n'est pas nécessaire : si le fourneau est bien construit il suffit d'y adapter un tuyau aspirateur en tôle, de 1 à 2 mètres de hauteur, pour lui faire produire le degré de chaleur convenable, surtout en se servant de coke pour combustible. — Les vases dans lesquels on place le cuivre sont des têts à rôtir très plats ou des coupelles; le plus ordinairement on se sert de ces dernières. — Lorsque le fourneau a atteint son *maximum* de chaleur, et que les coupelles sont suffisamment échauffées, on y introduit le cuivre, et l'on bouche l'ouverture de la moufle pendant quelques instans avec de gros charbons embrasés. Quand le cuivre est fondu l'on retire une partie de ces charbons, et l'on met dans les coupelles une certaine quantité de plomb, si cela est jugé nécessaire. Alors commence le raffinage : le plomb, les métaux alliés et une partie du cuivre s'oxident et forment une combinaison fusible qui se porte à la circonférence du bouton métallique, et que la coupelle absorbe en partie. Le bouton paraît agité d'un Fourneau. Vases. Opération.

Digitized by Google

vif mouvement de rotation, et il est constamment recouvert d'une pellicule brillante et irisée. Au moment où le raffinage est sur le point de se terminer le mouvement devient plus vif et la pellicule plus éclatante; puis tout-à-coup ce mouvement cesse, la pellicule disparaît, et le bouton se ternit et se solidifie. Ces phénomènes constituent ce qu'on appelle l'*éclair*. Dès que l'éclair a eu lieu le raffinage est terminé, et l'on peut retirer les coupelles du feu. Le bouton raffiné est recouvert d'une légère croûte de protoxide de cuivre qu'on ne pourrait en détacher que difficilement si on le laissait refroidir lentement; mais si l'on plonge la coupelle dans l'eau aussitôt qu'on la retire du fourneau, on parvient à enlever complètement cet oxide à l'aide du marteau. En général cependant on préfère saupoudrer le bouton avec du borax vitrifié, dans la proportion d'environ 7 p. 100, aussitôt après l'éclair, pour faciliter le décapage; effectivement il suffit alors de plonger la coupelle encore chaude dans l'eau, pour que la croûte de borate de cuivre qui s'est formée se détache sous le premier choc du marteau. — On ne considère le cuivre comme bien raffiné que lorsqu'il est parfaitement malléable et d'un rouge pur.

Éclair.

Borax.

Calcul.

Il ne suffit pas, pour avoir la proportion du cuivre, de peser le bouton de retour, puisqu'il y en a une partie qui est entraînée à l'état d'oxide, soit avec les autres oxides métalliques, soit avec le borax. On admet par approximation que la partie du cuivre qui est oxidée forme le onzième du mélange métallique qui s'est scorifié, c'est-à-dire du déchet qu'éprouve l'alliage soumis au raffinage, et du plomb qu'on y ajoute, et le septième du borax dont on saupoudre le bouton affiné; mais ces données n'ont rien de rigoureux, car la quantité de cuivre entraînée dans les scories varie selon la nature des métaux scorifiés, selon la température du fourneau, et selon d'autres circonstances encore qui ne sont pas bien connues.

Addition de plomb.

Les cuivres alliés qu'on soumet au raffinage contiennent ou ne contiennent pas de plomb. Quand il n'en contiennent pas on y en ajoute un dixième de leur poids, et l'on réi-

Digitized by Google

tère cette addition jusqu'à ce que le bouton de retour soit parfaitement pur. Et pour calculer la quantité de cuivre on ajoute au poids du bouton de retour le onzième du poids de tous les métaux oxidés, y compris le plomb, et le septième du poids du borax employé.

Quand le cuivre allié renferme du plomb, il arrive ou qu'il en renferme suffisamment pour que le raffinage puisse se faire sans addition, ou qu'il n'en renferme pas assez, ou enfin qu'il en renferme trop. Dans le premier cas il n'y a rien à ajouter; dans le second cas on ajoute du plomb par dixièmes, jusqu'à ce que le cuivre reste pur; dans le troisième cas, au lieu d'ajouter du plomb, on introduit dans l'alliage fondu un poids déterminé de cuivre rouge bien pur, on conduit le raffinage comme à l'ordinaire, et l'on déduit de la quantité de cuivre obtenue, toutes corrections faites, la quantité qu'on en a ajouté. Cuivres plombeux.

On peut déterminer la proportion de cuivre contenue dans un alliage, sans faire aucune supposition sur la quantité de ce métal qui est scorifiée par le plomb, en opérant le raffinage de la manière suivante. — On met dans deux coupelles placées l'une à côté de l'autre sous une moufle bien chaude, 4 p. de plomb pur, puis, aussitôt que le bain est découvert, on porte dans l'une des coupelles 1 p. de cuivre rouge, et dans l'autre 1 p. de l'alliage qu'on a à essayer; on conduit les deux raffinages comme à l'ordinaire, et l'on pèse les boutons de retour : celui qui provient du cuivre pur pèse plus que l'autre; on suppose que la différence des poids représente la quantité de métaux étrangers que contenait le cuivre allié, et par conséquent, que la quantité absolue de cuivre oxidé est la même dans chaque coupelle; dès lors il suffit d'ajouter au poids du bouton de retour du cuivre allié, la perte qu'a éprouvée le cuivre rouge, pour avoir la proportion de cuivre contenue dans l'alliage. Cette supposition n'est pas rigoureuse, et il est probable qu'on approcherait plus près de la vérité en ajoutant au poids calculé comme nous venons de le dire, le onzième du poids des métaux alliés; mais quand l'alliage est riche, cette correction est de peu d'importance. Raffinage comparatif.



Digitized by Google

Plomb cuivreux.

Pour les plombs cuivreux on coupelle en même temps 1 p. de cuivre rouge, d'une part, avec 4 p. de plomb pur, et d'une autre part avec 4 p. de plomb cuivreux; le second essai laisse plus de cuivre que le premier, et la différence de poids des deux boutons de retour équivaut à peu près à la quantité de cuivre contenue dans le plomb cuivreux.

Laiton et bronze.

Les alliages de cuivre qui contiennent beaucoup de zinc ou d'étain ne peuvent pas être essayés par le raffinage, parce que ces métaux forment des scories infusibles qui enveloppent le bouton et s'opposent à l'action de l'air; il faut nécessairement, pour ces sortes d'alliages, avoir recours à la *voie humide*.

Digitized by Google

# CHAPITRE XX.

## DE L'ANTIMOINE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Les minerais d'antimoine sont connus depuis long-temps; mais Bazile Valentin est le premier chimiste qui fasse mention du métal. — L'antimoine est d'un blanc un peu gris et très éclatant. Il a une odeur particulière qui se développe quand on le frotte ou lorsqu'il est réduit en vapeurs; cette odeur a quelque analogie avec celle de l'ail et de la graisse. Il a aussi une saveur sensible. — Sa structure est lamelleuse en divers sens; sa forme primitive est l'octaèdre régulier. Il est peu dur, très fragile, et susceptible d'être réduit en poudre impalpable. — Sa p. s. est de 6,71 à 6,86. Caractères.

L'antimoine fond à la température de 430° cent., peu d'instans après qu'il a commencé à rougir; il cristallise confusément par le refroidissement : la surface des culots est toujours couverte de ramifications cristallines. — Il commence à se sublimer à un degré de chaleur un peu plus élevé que celui auquel le verre se ramollit; cependant il n'est pas assez volatil pour qu'on puisse le distiller. Quand il est recouvert par un flux ou enveloppé dans de la brasque on peut le tenir pendant quelques instans fondu à la chaleur blanche sans qu'il s'en volatilise une quantité notable, et l'on ne le sublime pas en totalité lors même qu'on le soumet à la température d'un essai de fer. Fusibilité. Volatilité.

On admet maintenant que l'antimoine peut former avec l'oxigène quatre combinaisons; savoir, le *sous-oxide*, l'*oxide*, l'*acide antimonique* et l'*acide antimonieux*. Oxidans.



Digitized by Google

Air. L'antimoine se ternit lentement à l'air à la température ordinaire, et il se recouvre de sous-oxide. A l'aide de la chaleur il s'oxide rapidement, et il peut même y avoir combustion vive. Cette combustion est accompagnée d'une fumée blanche et épaisse qui se condense sous forme de petits grains cristallins. Ce dépôt cristallisé est connu sous le nom de *fleurs argentines* d'antimoine; il provient à la fois de l'antimoine volatilisé qui se brûle dans l'air, et de l'oxide formé à la surface du métal fondu, et qui

Eau. se volatilise lui-même. — L'antimoine n'agit sur l'eau ni à la température ordinaire ni même à la chaleur de l'ébullition ; mais lorsqu'il est chauffé au rouge il décompose ce liquide avec une grande rapidité, et il peut même y avoir explosion.

Acides nitrique. L'acide nitrique faible dissout l'antimoine en le faisant passer à l'état d'oxide; mais pour peu que l'acide soit concentré ou qu'on chauffe, il amène le métal à l'état d'acide antimonieux, et même en partie à l'état d'acide antimonique; acides qui ne sont solubles ni l'un ni l'autre

Sulfurique. dans l'essai d'acide nitrique. — L'acide sulfurique étendu d'eau est sans action sur l'antimoine, mais l'acide concentré et bouillant l'oxide avec dégagement de gaz sulfureux ; l'oxide formé retient de l'acide sulfurique en com-

Sulfureux. binaison, mais ne se dissout pas. — L'acide sulfureux l'oxide sans dégagement de gaz, et il se forme un hypo-

Acides organiques. sulfate. — Les acides organiques n'attaquent pas l'antimoine.

Muriatique. — L'acide muriatique n'agit que très faiblement sur ce métal ; il en dissout cependant une quantité notable, surtout à chaud. — L'eau régale concentrée le dissout facilement en le transformant en acide antimonique.

Litharge. La litharge est réduite par l'antimoine, qu'elle change en oxide. (*Voy.* T. I, page 383.) L'oxide rouge de mercure

Alcalis. l'oxide au *maximum*. — Lorsqu'on le fond avec un carbonate alcalin il s'en oxide une petite quantité ; mais on ignore si cette oxidation est produite par l'air ou par l'acide carbo-

Nitrate. nique. — Le nitre, ainsi que le chlorate de potasse, détone avec l'antimoine et le fait passer à l'état d'acide anti-

Sulfate de potasse. monique. — Le sulfate de potasse est décomposé par l'an-

Digitized by Google

timoine à la chaleur rouge; il se forme à la fois du sulfure d'antimoine, du sulfure de potassium et de l'antimonite de potasse.

M. Despretz dit que lorsqu'on traite un alliage de zinc et d'antimoine par de l'acide sulfurique étendu il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène antimonié. — Le soufre se combine directement avec l'antimoine à l'aide d'une faible chaleur. Le gaz hydrogène sulfuré cède son soufre à l'antimoine, à une chaleur peu élevée. Il en est de même du cinabre. Lorsqu'on chauffe de l'antimoine avec un mélange de sulfate alcalin et de charbon il se forme un sulfure double d'antimoine et du métal alcalin, mêlé probablement d'antimoniure — Le phosphore et l'arsenic se combinent directement avec l'antimoine. — L'antimoine chauffé au contact du chlore s'enflamme et se convertit en protochlorure et en perchlorure. Il décompose le sublimé corrosif et le sel ammoniac. — Il se combine facilement aussi avec le brôme et avec l'iode. — Il s'allie facilement avec presque tous les métaux. — Son atome pèse 806,452 Sb. Gazolites.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les oxides d'antimoine sont facilement réductibles par le gaz hydrogène, par le charbon, par le soufre et par plusieurs métaux. — Au chalumeau ils se dissolvent en grande quantité dans le borax, et donnent avec ce réactif des verres transparens légèrement jaunâtres; ces verres chauffés au feu de réduction deviennent grisâtres et opaques par l'effet des particules métalliques qui s'y forment. Avec le sel de phosphore ils donnent des verres transparens incolores; lorsqu'ils renferment du fer ils colorent les verres en rouge au feu de réduction; cette couleur disparaît par une forte insufflation et par l'addition de l'étain. Avec la soude les oxides purs donnent des verres incolores et transparens qui tournent au blanc par refroidissement. Sur le charbon l'oxide se réduit. Tous les oxides de l'antimoine Réductifs. Flux.

Digitized by Google

sont changés en chlorures volatils, à la chaleur sombre, par le sel ammoniac.

1°. Le *sous-oxide* est gris-noir, sans éclat ; l'acide muriatique le décompose en le transformant en métal et oxide. — Il se produit lorsqu'on laisse de l'antimoine exposé pendant un certain temps à l'air humide, ou par l'action de la pile galvanique.

Caractères. 2°. L'*oxide* ou *protoxide* est d'un blanc perlé. M. Wohler l'a observé sous deux formes incompatibles ; savoir, l'octaèdre régulier et le système prismatique. Il est isomorphe avec l'acide arsénieux, qui offre le même phénomène de dimorphisme. — Sa densité est de 5,56. — A la chaleur rouge il se fond en un liquide jaunâtre qui se fige par le refroidissement en une masse cristalline blanchâtre et opaque. — Il est très volatil et il se sublime sous la forme d'une fumée blanche qui se dépose en petits cristaux nacrés sur les corps froids. Par le grillage il se transforme en partie en acide antimonieux. — Son *hydrate* est d'un beau blanc : il perd facilement son eau, et lorsqu'on le chauffe avec le contact de l'air, il brûle comme de l'amadou et se change en acide antimonieux. — L'oxide d'antimoine et son hydrate sont insolubles dans l'eau. Ils sont un peu solubles, surtout l'hydrate, dans plusieurs acides, entre autres dans les acides acétique, succinique, benzoïque, oxalique et tartrique. Ils ne se combinent pas avec l'acide carbonique. Ils se dissolvent aisément dans l'acide muriatique concentré. — L'hydrate se combine avec les alcalis fixes caustiques et avec l'ammoniaque ; il en résulte des composés blancs grisâtres, grenus, cristallins, et très peu solubles dans l'eau. — L'oxide et l'hydrate d'antimoine sont solubles dans la crème de tartre. — Lorsqu'on fait digérer l'oxide d'antimoine dans un sulfure alcalin, il se convertit en sulfure ou en *crocus*, et une partie du sulfure formé se dissout. —

Composition. Cet oxide est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,8432 | — | 100 | $\dddot{Sb}$ |
| Oxigène.... | 0,1568 | — | 18,6 | |

Préparation. On l'obtient, 1°. en oxidant le métal par le contact de l'air, et recueillant l'oxide qui se sublime ; 2°. en chauffant

Digitized by Google

jusqu'à fusion, dans une cornue, de l'acide antimonieux avec le tiers de son poids d'antimoine métallique porphyrisé; 3°. en calcinant l'hydrate en vases clos, etc. — On prépare l'hydrate en faisant bouillir de la poudre d'algaroth (oxi-chlorure) avec un alcali ou un carbonate alcalin, lavant à grande eau, et faisant sécher à l'étuve.

3°. L'*acide antimonieux* est d'un très beau blanc, inaltérable par la chaleur, infusible et fixe. — Son *hydrate* est blanc, et rougit les couleurs bleues comme un acide. — Il exige une température beaucoup plus élevée que l'oxide pour se réduire. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique, et un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il se dissout bien dans l'acide muriatique concentré, mais l'eau le précipite de cette dissolution. — Il joue le rôle d'un acide faible. Il se dissout, mais incomplètement, dans les alcalis fixes et leurs carbonates, et il peut être obtenu combiné avec la plupart des bases. — Il se dissout dans les sulfures alcalins sans se décomposer, et avec dégagement d'hydrogène sulfuré. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,8013 | — | 100 | $\ddot{S}b$ |
| Oxigène.... | 0,1987 | — | 24,8 | |

On le prépare en traitant l'antimoine par l'acide nitrique concentré, et calcinant au rouge la poudre blanche qui se produit. — On a l'hydrate en précipitant par l'eau une dissolution de l'acide dans l'acide muriatique, ou en saturant d'acide une dissolution d'antimonite de potasse. Préparation.

4°. L'*acide antimonique* est d'un jaune-citron pâle. A la chaleur rouge il abandonne de l'oxigène et se change en acide antimonieux. — Son hydrate est blanc, et rougit fortement les couleurs bleues. — L'acide et l'hydrate sont insolubles dans l'eau, et à peu près insolubles dans les acides, excepté dans l'acide muriatique concentré et bouillant employé en grande quantité : quand tout n'est pas dissous dans cet acide, le résidu est un oxi-chlorure qui, lorsqu'on le chauffe, donne du chlore et se change en acide antimonieux. La dissolution muriatique ne se trouble pas lorsqu'on la mêle brusquement avec une grande quantité Caractères.

Digitized by Google

d'eau ; mais elle laisse déposer l'acide antimonique quand on n'y ajoute ce liquide que peu à peu. — On peut obtenir l'acide antimonique en combinaison avec la plupart des bases. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, même par *voie humide*. — L'hydrate se dissout dans l'ammoniaque à chaud ; la partie non dissoute est de l'antimoniate acide d'ammoniaque. — Il se dissout dans les hydro-sulfates alcalins, à l'aide de l'ébullition, comme l'acide antimonieux, sans être changé en sulfure. — L'acide antimonique est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,7634 | — | 100 | $\dddot{Sb}$ |
| Oxigène.... | 0,2366 | — | 31,0 | |

L'hydrate contient 0,05 d'eau Sb + Aq.

Préparation. On obtient cet hydrate, 1°. en dissolvant de l'antimoine dans de l'eau régale contenant un excès d'acide nitrique, rapprochant pour chasser l'acide surabondant, et mettant la liqueur avec une grande quantité d'eau ; 2°. en décomposant l'antimoniate de potasse ou de soude par l'acide nitrique. — On a l'acide anhydre, 1°. en calcinant l'hydrate à une chaleur très faible ; 2°. ou en chauffant en vase clos de l'antimoine porphorisé, avec un excès d'oxide de mercure, à une chaleur suffisante seulement pour volatiliser le mercure.

## § 2. — Sels.

*Sels de protoxide* — Le *protoxide* est le seul oxide d'antimoine qui puisse former de véritables sels avec les acides. Ces sels sont la plupart solubles, et leurs dissolutions son jaunâtres. — L'eau en excès les décompose et en précipite de l'hydrate d'oxide ou un sous-sel ; cependant lorsqu'on y ajoute une quantité suffisante d'acide tartrique elles ne sont plus décomposées ni troublées par ce liquide. — La potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, y forment des précipités blancs. — L'acide hydro-sulfurique et les hydro-sulfates y font des précipités rouges-bruns de *kermès*. Les hydro-sulfates sulfurés y font des précipités de *soufre doré* d'une couleur plus claire. — Le prussiate de potasse jaune y forme des précipités blancs, insolubles dans l'acide muriatique ;

Digitized by Google

le prussiate rouge ne les précipite pas. — Le fer, le zinc et l'étain en précipitent l'antimoine à l'état métallique sous la forme d'une poudre noire; cette poudre est pyrophorique, et s'enflamme à l'air, même par la dessiccation à une douce chaleur.

*Antimonites.* — Les *antimonites de potasse* et *de soude* sont solubles dans l'eau. Ils ont la réaction alcaline. Les autres sont solubles ou insolubles. Caractères.

Ceux qui sont solubles, et ceux qui, étant insolubles, ont été préparés par la *voie humide*, sont décomposés par les acides même les plus faibles; mais les antimonites qui ont été calcinés sont très difficilement attaquables par les acides même les plus forts.

On prépare les antimonites de potasse ou de soude en chauffant au rouge, dans un creuset d'argent, de l'acide antimonieux avec de la potasse ou de la soude caustique en excès, lavant avec de l'eau f. pour enlever l'oxide d'alcali, et dissolvant ensuite dans l'eau b. On prépare les autres antimonites par double décomposition. Préparation.

*Antimoniates.* — Les *antimoniates* ont beaucoup de rapports avec les antimonites. — On prépare ceux qui sont à base de potasse ou de soude en faisant rougir au creuset d'argent 1 p. d'antimoine métallique porphyrisé avec 6 p. de nitrate de potasse ou de nitrate de soude, lavant avec de l'eau f. et dissolvant ensuite dans l'eau b. On obtient les autres par double décomposition. Préparation.

L'*antimoniate de potasse* est incolore, à peine soluble dans l'eau f., mais très soluble dans l'eau b. Il est insoluble dans les liqueurs alcalines. Par évaporation ses dissolutions deviennent sirupeuses, puis se réduisent en une masse flexible transparente, et en chauffant plus fortement, en un émail blanc opaque. — Ce sel a une saveur amère, métallique et un peu alcaline. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | |
|---|---|
| Acide antimonique.. | 0,7817 |
| Potasse..... | 0,2183 |

Il contient 0,11 d'eau de cristallisation.

Il y a un antimoniate acide qui est insoluble dans l'eau, et qu'on peut précipiter de la dissolution potassique au moyen

Digitized by Google

d'un acide affaibli. Il se produit aussi lorsque ayant chauffé de l'antimoine avec une quantité insuffisante de matière alcaline pour le rendre entièrement soluble, on lave à l'eau b.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* — On connaît trois sulfures d'antimoine qui correspondent par leur composition à l'oxide, à l'acide antimonieux et à l'acide antimonique.

Caractères. 1°. Le *protosulfure* est d'un gris bleuâtre métallique, très cassant et facilement pulvérisable. Il est un peu moins fusible que l'antimoine métallique. Il cristallise confusément en se refroidissant. Il est volatil, mais non susceptible d'être distillé, et il paraît être en partie décomposé par la chaleur; car lorsqu'on le chauffe dans un creuset de terre, pendant une heure, à la température de 50 à 60° p. il perd 0,10 à 0,20 de son poids, et le résidu ne contient plus que 0,20 de soufre. — Il se grille très aisément, et se transforme en protoxide sans formation de sulfate. — A la chaleur blanche le charbon le décompose avec formation de sulfure de carbone. 20 grammes chauffés pendant une heure, dans un creuset brasqué, à 50 à 60° p. se réduisent à 12 grammes, et le culot, blanc et cristallin comme l'antimoine, ne retient que 0,015 à 0,020 de soufre. — Il est complètement désulfuré par le gaz hydrogène à la chaleur rouge. — Le fer et d'autres métaux, même l'argent, le décomposent eten séparent de l'antimoine métallique. — Les acides l'attaquent plus facilement que l'antimoine. L'acide muriatique concentré l'attaque aisément à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré pur, et sans dépôt de soufre. — Il n'est pas décomposé par l'oxide d'antimoine; il se combine au contraire en toute proportion avec cet oxide; mais il ramène les acides antimonieux et antimonique à l'état d'oxide. — La litharge en excès le décompose avec formation d'acide sulfureux et d'oxide d'antimoine; mais employée en petite quantité, elle se combine avec le sulfure. (*Voy.* T. I, page 401.)

Oxide d'antimoine.

Litharge.

Alcalis. Lorsqu'on le traite par de la potasse caustique humectée il s'opère une réaction violente; la masse s'échauffe et devient jaune-citron. En la lavant avec de l'eau on a une li-

Digitized by Google

queur jaune-citron et un dépôt pulvérulent d'un jaune orangé; la liqueur tient en dissolution une combinaison de sulfure d'antimoine, et de sulfure de potassium mêlé d'une petite quantité d'un composé d'oxide d'antimoine et de potasse. Le résidu orangé est un oxi-sulfure avec excès d'oxide, mêlé aussi d'un composé d'oxide d'antimoine et de potasse.

Le sulfure d'antimoine se fond en toutes proportions avec le carbonate de potasse et le carbonate de soude; le mélange devient très liquide. Quand on n'emploie que 1 p. de carbonate de potasse pour 16 p. de sulfure, la matière est d'un gris d'acier métallique, fragile, à cassure vitreuse, insoluble dans l'eau. Quand on emploie 2 $\frac{1}{2}$ p. de sulfure pour 1 p. de carbonate alcalin, la combinaison est d'un brun-rouge et très fusible. Enfin quand on mêle au sulfure une plus grande proportion de carbonate de potasse, la fusibilité de la combinaison est moindre, et il se sépare de l'antimoine métallique. Ces combinaisons contiennent toutes du sulfure d'antimoine et du sulfure de potassium, et elles renferment en outre dans les deux premiers cas un composé d'oxide d'antimoine et de potasse; et dans le troisième cas, de l'antimonite alcalin. Il n'y a jamais de soufre acidifié. Si l'on ajoute du charbon au mélange il ne se forme plus ni oxide d'antimoine ni acide antimonieux; c'est le carbone qui réduit la potasse et qui donne naissance au sulfure de potassium, et il se sépare beaucoup d'antimoine métallique; mais la proportion de ce métal qu'on peut obtenir de cette manière ne dépasse jamais la moitié de ce qu'en contient le sulfure. On arrive à ce résultat *maximum* en fondant le sulfure avec 0,50 à 1,00 de carbonate alcalin et 0,10 de charbon. Nous verrons bientôt comment ces divers composés se comportent avec l'eau et avec les acides.

Carbonates alcalins.

Flux noir.

Quand on chauffe du sulfure d'antimoine avec de la baryte, de la strontiane ou de la chaux caustique, il se forme des sulfures doubles comme avec les alcalis, et les composés sont insolubles dans l'eau.

Terres alcalines.

Le *nitre* attaque vivement le sulfure d'antimoine à la chaleur sombre; il y a déflagration très lumineuse accompagnée de bouillonnement; les deux élémens du

Nitre.

Digitized by Google

sulfure sont oxidés en même temps, et il ne se sépare jamais d'antimoine métallique. On tempère la déflagration, et l'on évite les pertes qui peuvent avoir lieu par projection en ajoutant au sulfure son poids de carbonate de soude ou de potasse. Quand on emploie un excès de nitre la matière fondue est légèrement jaunâtre, et contient de l'acide antimonique et de l'acide sulfurique ; mais quand pour 1 atome de sulfure (10) on emploie moins de 1 $\frac{1}{5}$ atome de nitre (14) la matière est grise ou gris jaunâtre, et renferme du sulfure double de potassium et d'antimoine. — Si après avoir traité du sulfure d'antimoine par un excès de nitre et l'avoir transformé ainsi en antimoniate et sulfate de potasse, on fond la matière bien broyée avec du flux noir, on obtient environ 0,30 d'antimoine métallique et une scorie olivâtre qui contient un composé de sulfure de potassium et de sulfure d'antimoine.

Sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb scorifie le sulfure d'antimoine avec grand dégagement de gaz sulfureux ; l'acide sulfurique du sulfate est décomposé, ainsi qu'une partie de l'oxide de plomb.

Sulfures alcalins.

Par la *voie sèche* le sulfure d'antimoine se combine en toutes proportions avec les sulfures alcalins. On obtient aisément ces combinaisons à l'état de pureté en chauffant le sulfure d'antimoine avec du sulfate de soude ou du sulfate de potasse dans un creuset brasqué. Le sulfure double qui contient un quart de son poids de sulfure de sodium est d'un brun-rouge sans éclat métallique, et déliquescent. — Le sulfure d'antimoine se combine facilement aussi par *voie sèche* avec la plupart des sulfures métalliques. On trouve dans la nature un grand nombre de ces sortes de combinaisons.

Sulfures métalliques.

Sulfure hydraté.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'oxide d'antimoine, ou lorsqu'on sature d'un acide une dissolution qui ne contient que du sulfure d'antimoine et un protosulfure alcalin, sans oxide d'antimoine, il se fait un dépôt floconneux rouge-brun de protosulfure d'antimoine : ce sulfure chauffé graduellement en vase clos, après avoir été desséché, abandonne de l'eau par parties

Digitized by Google

successives et se fonce en couleur : il ne perd les dernières portions qu'à la chaleur de 250°, et alors il devient d'un gris-noir métallique. Il paraît qu'on doit le considérer comme un sulfure hydraté. Il a les mêmes propriétés que le sulfure fondu ; mais il entre plus facilement en combinaison par la *voie humide*. Il s'altère promptement à l'air. — Quand on le traite par une quantité d'acide muriatique insuffisante pour le dissoudre en totalité, la partie non dissoute est un oxi-sulfure. — Il est soluble dans les hydro-sulfates alcalins neutres avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; il s'en dissout plus à chaud qu'à froid, et ses solutions concentrées sont troublées par l'eau. Le sulfure natif est soluble aussi dans les hydro-sulfates alcalins, mais beaucoup moins facilement que le sulfure obtenu par *voie humide*.

Le protosulfure d'antimoine est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,7277 | — | 100 | $\dddot{Sb}$ |
| Soufre..... | 0,2723 | — | 37,42 | |

on le trouve pur dans la nature.

2°. Le *deutosulfure* est pulvérulent et d'un rouge-orange. Il s'altère promptement à l'air. — La chaleur en dégage une certaine quantité de soufre, et le change en protosulfure. — L'acide muriatique le dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. — Il est composé de : Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,667 | — | 100 | $\dddot{Sb}$ |
| Soufre..... | 0,333 | — | 49,90 | |

Pour l'avoir pur on fond de l'acide antimonieux avec de la potasse, on délaie la matière fondue dans de l'eau aiguisée d'une suffisante quantité d'acide muriatique pour avoir une liqueur claire, et l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans cette liqueur. Préparation.

3°. Le *persulfure* est semblable pour l'aspect au deutoxide, et il a les mêmes propriétés. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,6159 | — | 100 | $\dddot{Sb}$ |
| Soufre..... | 0,3841 | — | 62,36 | |

M. H. Rose le regarde comme identique avec le *soufre doré*

Digitized by Google

Préparation. des pharmaciens. — On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution muriatique d'acide antimonieux ou d'acide antimonique à laquelle on ajoute de l'acide tartrique, et qu'on étend d'eau.

*Kermès* et *soufre doré.* — On fait un très grand usage en médecine de deux préparations sulfurées d'antimoine auxquelles on donne les noms de *kermès* et de *soufre doré*. Le kermès a absolument le même aspect que le sulfure obtenu en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de protoxide d'antimoine; le sulfure doré est plus clair, et a la même couleur que le persulfure.

Composition. On a beaucoup discuté sur la nature de ces deux substances. M. Berzélius les regarde comme des sulfures. MM. Robiquet, Bucher et Henry fils soutiennent que ce sont des oxi-sulfures. M. Gay-Lussac croit que le kermès est un oxi-sulfure qui retient une certaine quantité d'alcali qu'on peut lui enlever par des lavages long-temps continués. Mais M. H. Rose paraît avoir démontré que ces deux préparations sont essentiellement composées de sulfures sans oxigène, et que celles qu'on trouve dans le commerce sont presque toujours mélangées d'oxide d'antimoine et d'alcali en proportions variables.

Préparation. Voie sèche. Le kermès et le soufre doré se préparent simultanément tantôt par *voie sèche*, tantôt par *voie humide*. Lorsqu'on procède par *voie sèche* on fait fondre ensemble 2 $\frac{1}{2}$ p. de sulfure d'antimoine avec 1 p. de carbonate de potasse; on délaie la matière dans l'eau b., on la filtre rapidement et on la laisse refroidir : le kermès s'en précipite spontanément. Si ensuite on la sature peu à peu avec un acide elle donne d'abord un dépôt de kermès et ensuite un dépôt de soufre doré. Si avant de la saturer d'acide on la laisse pendant quelque temps exposée à l'air, elle ne donne que du soufre doré. Il est certain que le kermès obtenu par la saturation de la liqueur au moyen d'un acide est du sulfure sans oxide; il est hors de doute aussi que le soufre doré est un sulfure plus sulfuré que le sulfure ordinaire, et ne contenant pas d'oxide. Quand on veut en avoir une grande quantité, et qu'il soit très sulfuré, on ajoute une certaine proportion de

Digitized by Google

soufre au mélange de sulfure et de carbonate alcalin avant de le fondre. Quant au kermès qui se dépose spontanément par refroidissement, selon M. H. Rose, c'est aussi un sulfure pur et anhydre lorsqu'il a été filtré très rapidement et complètement lavé; car quand on le chauffe dans un courant de gaz hydrogène il ne produit pas la plus petite trace d'eau; mais comme la dissolution renferme une combinaison d'oxide d'antimoine et d'alcali peu soluble, et qui par le contact de l'air se transforme rapidement en antimonite alcalin également peu soluble, il arrive que dans le mode d'opérer ordinaire une certaine quantité de cette combinaison se dépose en même temps que le kermès et se mélange avec elle : de là vient la présence de l'alcali, que beaucoup de chimistes ont observée dans le kermès, et la propriété qu'a cette substance d'abandonner de l'oxide d'antimoine lorsqu'on la fait digérer avec une dissolution de crème de tartre. Le kermès, étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans les sulfures alcalins, se dépose en grande partie par le refroidissement; puis, quand on neutralise peu à peu la liqueur avec un acide, la partie dissoute se dépose, et ensuite le soufre doré ou le persulfure. Le soufre doré ne se produit que quand la dissolution a eu le contact de l'air pendant quelque temps, et en d'autant plus grande quantité que l'action de l'air a été plus prolongée, parce qu'il se forme d'autant plus d'acide antimonieux, et que cet acide donne un sulfure qui lui correspond, avec l'hydrogène sulfuré qui se dégage du sulfure alcalin. — Quand on ajoute du charbon au mélange de sulfure et de carbonate alcalin, la matière fondue ne renferme pas d'oxide d'antimoine, elle doit donc donner du kermès parfaitement pur, exempt de mélange d'oxide, d'alcali ou de soufre doré, lorsqu'on la traite le plus rapidement possible par l'eau et par les acides. Addition de charbon.

Pour préparer le kermès par *voie humide* on fait bouillir 1 p. de sulfure d'antimoine porphyrisé avec 20 à 40 p. de carbonate de soude cristallisé; on filtre rapidement la liqueur, qui laisse déposer du kermès par le refroidissement, et elle donne ensuite, avec les acides, du kermès si on la sature Voie humide.

Digitized by Google

immédiatement, et du soufre doré si elle est restée exposée à l'air pendant quelque temps. M. Henry fils a observé que le sulfure d'antimoine se dissout dans le carbonate alcalin sans qu'il y ait effervescence, parce qu'il se forme du bicarbonate, et qu'une portion de l'antimoine passe à l'état de protoxide en donnant naissance à une certaine quantité de sulfure de sodium : les phénomènes sont donc les mêmes que par la *voie sèche*.

M. H. Rose a reconnu qu'aussitôt après que le kermès s'est déposé par refroidissement, il se fait un précipité blanc composé d'oxide d'antimoine et d'alcali ; précipité qui se mélange avec le kermès lorsqu'on n'opère pas avec un soin minutieux. C'est probablement par l'effet d'un pareil mélange que M. Henry fils a trouvé le kermès qu'il a analysé composé de :

Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide d'antimoine..... | 0,6314 | — | 2$^{at}$ |
| Sulfure d'antimoine..... | 0,2725 | — | 1 |
| Eau..... | 0,0961 | — | 6 |

M. Henry fils a d'ailleurs constaté que la composition du kermès du commerce est extrêmement variable. Il a vu aussi que cette substance donne toujours à la distillation une certaine quantité d'ammoniaque : il pense que cet alcali provient de l'azote que le kermès a la propriété d'absorber avec avidité. Souvent aussi l'eau qui se dégage du kermès par la dessiccation a une forte odeur d'œufs pourris qui provient de la présence d'une certaine quantité de sulfure d'arsenic dont le sulfure d'antimoine du commerce, qui sert à sa préparation, n'est presque jamais exempt.

*Oxi-sulfures.* — Les *oxi-sulfures d'antimoine* sont tous très fusibles. Ils peuvent se combiner avec les silicates terreux, et ils ont la propriété de corroder les creusets aussi fortement que la litharge. On leur donne divers noms dans le commerce, selon leur composition ; mais on doit les considérer comme des mélanges d'oxide ou de sulfure avec un oxi-sulfure formé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide.... | 0,333 | — | 1$^{at}$ | Antimoine. | 0,7625 |
| Sulfure .. | 0,667 | — | 2 | Oxigène... | 0,0473 |
| | | | | Soufre.... | 0,1902 |

Digitized by Google

Le *verre d'antimoine* contient environ 8 p. d'oxide et 1 p. de sulfure ; il est vitreux, rouge et transparent. — Le *crocus* contient environ 8 p. d'oxide pour 2 p. de sulfure. Il est d'un rouge jaunâtre et opaque. — Le *foie d'antimoine* contient environ 8 p. d'oxide pour 4 p. de sulfure. Il est d'un rouge très foncé et opaque. — La couleur de ceux de ces composés qu'on trouve dans le commerce est souvent altérée par un mélange d'oxide de fer ; ils renferment presque toujours aussi de la silice et de l'alumine. — Lorsqu'on les traite par l'acide muriatique affaibli, ou lorsqu'on les fait bouillir avec de la crème de tartre, ils se décomposent, et tout l'oxide se dissout. — L'oxide et le sulfure d'antimoine se combinent aussi par *voie humide* lorsqu'ils se trouvent en contact à l'état naissant ; on nomme *crocus* tous les composés qui sont préparés de cette manière. L'acide muriatique affaibli, ou une dissolution de crème de tartre les décompose, et en sépare l'oxide d'antimoine.

*Sulfate.* — Le *sulfate d'oxide* est insoluble dans l'eau et même très peu soluble dans un excès d'acide. Il est facilement décomposé par la chaleur ; le résidu est de l'acide antimonieux. A la chaleur rouge le gaz hydrogène le change en un mélange d'oxide, de sulfure et de métal.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure d'antimoine* est blanc métallique, lamelleux et très fragile. On peut l'obtenir en chauffant de l'antimoine avec du phosphore ou avec de l'acide phosphorique.

*Arséniures.* — L'antimoine et l'arsenic se combinent en toutes proportions à l'aide de la chaleur ; la combinaison a lieu avec dégagement de lumière. L'arséniure composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Antimoine... | 0,6314 | — | 1$^{at}$ |
| Arsenic..... | 0,3686 | — | 1 |

est fusible au rouge naissant, compacte, tenace, à cassure grenue et cristalline, d'un blanc grisâtre.

L'arséniure composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Antimoine.... | 0,432 | — | 1$^{at}$ |
| Arsenic..... | 0,568 | — | 2 |



Digitized by Google

se ramollit sans se fondre à la chaleur rouge-vif, et produit des vapeurs qui se condensent en petits cristaux. Il a la même couleur que le précédent ; sa cassure est lamelleuse. Ces arséniures se décomposent complètement par une chaleur suffisamment élevée, et tout l'arsenic s'en dégage.

*Arséniates.* — L'acide arsénique peut se combiner avec l'acide antimonieux. L'*arséniate* est blanc, insoluble dans l'eau, soluble en petite quantité dans l'acide nitrique quand il est à l'état naissant ; mais tout-à-fait insoluble dans cet acide quand il a été calciné. Il est toujours soluble dans l'acide muriatique concentré. — Les alcalis fixes caustiques le décomposent par la *voie sèche*, et le transforment en un mélange d'antimonite et d'arséniate soluble dans l'eau. L'acide nitrique précipite de cette dissolution un sous-arséniate soluble dans l'acide muriatique concentré, et l'eau précipite de la liqueur de l'acide antimonieux à peu près pur.

*Nitrate.* — Le *nitrate* est complètement décomposé par l'eau. Lorsque l'on concentre sa dissolution il laisse déposer de l'acide antimonieux, qui retient une petite quantité d'acide nitrique.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés.*

Caractères. *Chlorures.* — 1°. Le *protochlorure, beurre d'antimoine*, est d'un blanc grisâtre pâle, cristallin ou même cristallisé en tétraèdres. — Il se fond à une chaleur médiocre, et il se volatilise à une température inférieure au degré d'ébullition du mercure ; ses vapeurs se condensent en une matière graisseuse qui cristallise en se refroidissant. — Il est très déliquescent, et se résout promptement à l'air en un liquide huileux et jaunâtre. — L'eau employée en quantité suffisante le décompose ; la liqueur devient très acide, elle retient en dissolution une petite quantité d'oxide d'antimoine, et il se fait un précipité d'un très beau blanc qui est connu sous le nom de *poudre d'algaroth.* — Lorsqu'on ajoute de l'acide muriatique au chlorure d'antimoine, il ne peut être décomposé que par une quantité d'eau très grande, et d'autant plus considérable qu'on a ajouté plus d'acide.

Digitized by Google

— Ses dissolutions ne sont aucunement troublées par l'eau lorsqu'on les mêle avec une quantité suffisante d'acide tartrique. — L'acide nitrique b. le décompose et le change en acide antimonique. — Le chlorure anhydre absorbe le gaz ammoniac sec ; mais le chlorure liquide est décomposé totalement par cet alcali, ainsi que par les alcalis fixes et par leurs carbonates. — Il est soluble dans le chlorure de sodium à chaud, et il se sépare en totalité de la dissolution par le refroidissement, sous forme de grands cristaux.

Selon M. Gmelin, lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution de protochlorure d'antimoine, il se fait un précipité d'un jaune vif qui est un *sulfo-chlorure;* en exposant ce composé à une douce chaleur le chlorure s'en sépare, et il reste du sulfure pur. Il est probable qu'il est amené aussi à l'état de sulfure pur par l'hydrogène sulfuré en excès. Composition.

Le protochlorure d'antimoine est composé de : Préparation.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,5485 | — | 100 | Sb Cl³ |
| Chlore..... | 0,4515 | — | 82,22 | |

On le préprae, 1°. en distillant 1 p. d'antimoine avec 2 p. de sublimé corrosif; 2°. en dissolvant le sulfure d'antimoine natif dans l'oxide muriatique concentré; 3°. en dissolvant 1 p. d'antimoine métallique dans de l'eau régale composée de 1 p. d'acide nitrique et de 4 p. d'acide muriatique, évaporant à sec et distillant (M. Robiquet a remarqué que lorsque la dissolution se fait lentement il se forme un sur-chlorure qui est fixe; mais qu'on peut changer ce sur-chlorure en chlorure volatil en ajoutant de l'antimoine en poudre; cette addition doit se faire avec précaution, parce qu'au moment où la combinaison a lieu il se développe une chaleur très considérable : lorsqu'au contraire la dissolution s'effectue rapidement et qu'il y a excès d'acide nitrique, une grande partie du chlore se dégage, et il se forme de l'acide antimonique; on ramène le résidu à l'état de protochlorure en y ajoutant d'abord de l'acide muriatique et ensuite de l'antimoine en poudre); — 4°. en distillant un mélange de sel marin et de sulfate de protoxide d'antimoine; — 5°. en faisant passer du chlore sur de l'an-



Digitized by Google

timoine métallique en excès. — 6°. Enfin c'est toujours du protochlorure qui se forme lorsqu'on fait passer du chlore même en excès sur du sulfure d'antimoine.

La *poudre d'algaroth* est généralement considérée comme un oxi-chlorure. M. Grouvelle y a trouvé :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide d'antimoine..... | 0,82 | — | 7[at] |
| Protochlorure d'antimoine... | 0,18 | — | 1 |

Elle contient d'après cela 0,79 de métal. M. Sérullas la regarde comme un sous-hydro-chlorate. Selon ce savant, elle peut être changée en oxide parfaitement pur par des lavages réitérés, et lorsqu'on la chauffe en vase clos elle donne constamment un mélange d'eau et d'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'oxide pur. — La poudre d'algaroth est soluble dans l'acide muriatique concentré. — L'acide nitrique la décompose et la transforme en acide antimonieux. — Les alcalis et les carbonates alcalins la changent en protoxide pur.

Caractères. 2°. Le *perchlorure d'antimoine* est un liquide blanc d'une odeur forte et désagréable, très volatil et avide d'humidité. Il fume à l'air comme le perchlorure d'étain. L'eau le transforme en acide muriatique et en acide antimonique; mais quand on y ajoute de l'acide tartrique il n'est plus troublé par ce liquide. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,4215 | — | 100 | $Sb\,Cl^5$ |
| Chlore .... | 0,5785 | — | 137,04 | |

Préparation. Il se produit quand on chauffe de l'antimoine métallique dans du chlore en excès : il y a combustion avec étincelles.

3°. On ne connaît pas le *deutochlorure*. On croit cependant qu'il se forme en même temps que le perchlorure lorsqu'on fait passer du chlore sur le protochlorure dissous dans l'acide muriatique.

*Hydro-chlorate d'antimoine.* — L'*acide antimonieux* et l'*acide antimonique* sont l'un et l'autre solubles dans l'acide muriatique concentré. Les dissolutions peuvent être considérées comme des hydro-chlorates. Elles sont complètement décomposées par l'évaporation à sec. — L'eau en précipite de l'acide antimonieux et de l'acide antimonique

Digitized by Google

hydratés purs, à moins qu'on n'y ajoute de l'acide tartrique, auquel cas l'eau ne les trouble point.

*Brômure.* — Le *protobrômure* est solide à 94°; il se fond à une température un peu plus élevée, et il se sublime à 270°. Il cristallise en aiguilles incolores déliquescentes. — L'eau le décompose en acide hydro-brômique et en oxi-brômure d'antimoine qui peut être lui-même décomposé totalement en acide hydro-brômique et protoxide, en le lavant avec une suffisante quantité d'eau ch. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,364 | $SbBr^3$ |
| Brôme..... | 0,636 | |

On le prépare en projetant par petites portions de l'antimoine métallique en poudre dans une cornue contenant du brôme, et distillant; la combinaison a lieu avec une vive chaleur. Préparation.

*Iodure.* — Le *protoiodure* est fusible et très volatil; ses vapeurs se condensent en petites paillettes rougeâtres. En masse il est rouge-brun; la couleur de sa poussière s'approche de celle du cinabre. L'eau le décompose en acide hydriodique pur et en oxi-iodure qui peut être changé en oxide pur par une grande quantité d'eau ou par l'ébullition avec un carbonate alcalin. — L'iodure d'antimoine est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,255 | $SbI^3$ |
| Iode..... | 0,745 | |

Pour le préparer on met dans un petit matras 2 p. d'iode, puis on y introduit 1 p. d'antimoine métallique en poudre, et l'on chauffe légèrement; la combinaison a lieu avec une vive chaleur. Préparation.

*Fluorure.* — Le *protofluorure* est solide à la température ordinaire, d'un blanc de neige. Il est moins volatil que l'acide sulfurique, et plus que l'eau.

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Oxalate.* — L'*oxalate de protoxide* est un peu soluble, mais susceptible de cristalliser. L'acide oxalique ne précipite point les dissolutions de chlorure d'antimoine.

Digitized by Google

*Benzoate.* — Le *benzoate* est soluble et cristallisable.

*Acétate.* — L'*acétate* est soluble et cristallisable.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est soluble, et se prend par l'évaporation en gelée cristalline. Ses dissolutions ne sont pas troublées par l'eau.

Caractères. *Tartrate d'antimoine et de potasse. Emétique.* — L'*émétique* est blanc, soluble dans 14 parties d'eau f., et dans 2 parties d'eau b. Il cristallise par refroidissement en tétraèdres réguliers; les cristaux s'effleurissent à l'air. — L'antimoine est précipité des dissolutions d'émétique par les alcalins, les carbonates alcalins, les terres alcalines, les sulfures alcalins, le fer, le zinc, la décoction de quinquina; par l'acide nitrique et par l'acide sulfurique. — Il est composé, selon M. Phillips, de : Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide d'antimoine... | 0,4335 |
| Bitartrate de potasse. | 0,4925 |
| Eau..... | 0,0740 |

On en fait un grand usage en médecine et dans la teinture.

Préparation. Il y a un grand nombre de manières de le préparer. Le plus souvent on fait bouillir du verre d'antimoine réduit en poudre, du sulfure grillé ou de la poudre d'algaroth, avec son poids de crème de tartre, dans 10 à 12 parties d'eau; on évapore jusqu'à pellicule, et on laisse l'émétique cristalliser par refroidissement; mais comme le sel ainsi préparé peut être mélangé de fer, d'alumine, de chaux, de silice, etc., on le purifie en le desséchant légèrement, et en le faisant ensuite cristalliser à diverses reprises. — L'émétique se comporte au feu d'une manière remarquable que nous allons faire connaître.

## ARTICLE VII. — *Alliages.*

Préparation. *Potassium.* — On doit à M. Sérullas un travail important sur les *alliages* d'antimoine et de potassium. Voici ce que ce travail nous a appris. — Lorsqu'on chauffe de l'émétique, en vase clos, à une chaleur médiocre, il se change en une masse charbonneuse qui contient de l'antimoine métallique, du carbonate de potasse et du charbon, et qui n'a aucune pro-

Digitized by Google

priété remarquable. Mais si l'on chauffe de l'émétique pendant trois heures dans un creuset bien fermé, à une température très élevée, la plus grande partie de la potasse est réduite, et l'on obtient un alliage d'antimoine et de potassium mêlé de charbon très divisé. Cette matière est extrêmement pyrophorique. Si, avant de chauffer ainsi l'émétique, on diminue la proportion de carbone qu'il renferme, soit en lui faisant subir un léger grillage, soit en le mêlant avec environ un dixième de son poids de nitre, on obtient des alliages d'antimoine et de potassium en culot. — Mais on prépare plus facilement encore ces alliages, et on les obtient plus chargés de potassium en chauffant, comme nous l'avons dit plus haut, un mélange, à parties égales, de crème de tartre charbonnée et d'antimoine métallique exactement porphyrisé.

L'*antimonium de potassium* ainsi préparé est d'un gris noirâtre, poreux, moins dur et moins cassant que l'antimoine; il s'aplatit un peu sous le marteau. Il est aussi infiniment moins volatil. Lorsqu'on le brise il s'en échappe des étincelles. Si on le laisse exposé à l'air, il s'échauffe, et il enflamme les corps combustibles sur lesquels il est placé. Il décompose l'eau et l'alcool avec une grande énergie; il se dégage de l'hydrogène pur, et il reste de l'antimoine parfaitement pur. A la température ordinaire le mercure en sépare le potassium sans dissoudre l'antimoine; les petits fragmens placés sur le mercure prennent un mouvement giratoire rapide lorsqu'il y a contact d'eau ou d'air humide. — L'antimoniure préparé avec soin contient environ un cinquième de son poids de potassium. — L'alliage que produit l'émétique est plus pur que celui qui provient de la crème de tartre et de l'antimoine, parce que ce métal renferme souvent de l'arsenic, tandis que l'émétique n'en contient jamais.

Caractères.

Composition.

On a un antimoniure chargé de charbon et très fulminant en chauffant pendant trois heures un mélange, porphyrisé soigneusement, de 100 p. d'émétique et 3 p. de noir de fumée, ou de 100 p. d'antimoine métallique, 75 p. de crème de tartre charbonnée et 12 p. de noir

Alliage fulminant.

Digitized by Google

de fumée. On enduit les parois des creusets d'une légère couche de charbon pour que la matière n'y adhère pas, et quand l'opération est terminée on laisse refroidir pendant six à sept heures, on retire la masse fulminante du creuset sans la briser, et l'on se hâte de l'enfermer dans un vase à large ouverture. Avec le temps elle se divise en fragmens plus ou moins gros, et se conserve avec ses propriétés pendant des années. Si on la retirait du creuset avant qu'elle fût tout-à-fait froide il y aurait explosion. — Cette matière fulminante détone aussitôt qu'elle est en contact avec l'eau, et il est facile par ce moyen d'enflammer la poudre sous l'eau.

*Antimoniures doubles.* — En ajoutant aux mélanges propres à donner de l'antimoniure de potassium une proportion convenable de divers métaux ou de leurs oxides, on obtient des antimoniures doubles. — Pour avoir celui de fer, il faut placer au fond d'un creuset 100 p. de limaille, et mettre par-dessus un mélange de 100 de crème de tartre charbonnée et de 100 p. d'antimoine; l'alliage contient beaucoup de potassium. Il est très fragile.

*Sodium.* — En substituant le tartrate de soude à la crème de tartre, on obtient aisément des antimoniures de sodium, mais il ne se forme pas d'antimoniures avec les tartrates de magnésie, de chaux, de strontiane ou de baryte.

*Autres métaux.* — Pour les alliages de l'antimoine avec le chrôme, le tungstène, le molybdène, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'étain, le plomb, l'argent, l'or et le platine, *voy.* les articles qui concernent ces divers métaux.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Les minéraux qui renferment de l'antimoine comme partie constituante essentielle sont :

1°. L'*antimoine métallique pur* ou *arsénifère*,

2°. L'*oxide*,

Digitized by Google

3°. L'*acide antimonieux*,
4°. L'*acide antimonique*,
5°. Le *sulfure*,
6°. L'*oxi-sulfure* ou *crocus natif*,
7°. L'*haidingérite*,
8°. Les *galènes antimoniales* (voy. *Plomb*),
9°. *Divers cuivres gris* (voy. *Cuivre*),
10°. Le *nickel antimonial* (voy. *Nickel*),
11°. L'*argent antimonial*, l'*argent rouge*, l'*argent gris*. (Voy. *Argent*.)

Les minéraux d'antimoine ne se trouvent que dans les terrains anciens; ils sont très disséminés, et forment rarement des gîtes puissans et abondans. Gisement.

1°. *Antimoine natif*. — L'*antimoine natif* est assez rare; cependant on en a trouvé en plusieurs lieux, à Allemont, au Huelgœth, etc. Il est d'un blanc d'argent, éclatant, lamelleux, clivable en octaèdre régulier, tendre et fragile. — Sa p. s. est de 6,70. — Lorsqu'il est pur, au chalumeau il se fond sur le charbon, et exhale une fumée blanche épaisse d'oxide d'antimoine dont l'odeur est piquante, mais non fétide; et le bouton se recouvre d'un réseau cristallin nacré du même oxide. Dans le matras il ne se sublime pas à la température qui fond le verre. Dans le tube ouvert il brûle lentement à la chaleur rouge, en donnant une fumée d'oxide pur qui se dépose sur le verre. Caractères.

Il est très souvent combiné avec de l'arsenic, et, à ce qu'il paraît, en proportion indéterminée. Quand il en renferme beaucoup, comme celui qu'on rencontre dans quelques parties de la mine d'Allemont, il a une structure testacée. Il est très éclatant; mais il se ternit promptement à l'air. — Au chalumeau, seul dans le matras, il donne un sublimé d'arsenic considérable, et le résidu chauffé sur le charbon se comporte comme de l'antimoine pur, mais répand une fumée dont l'odeur est très arsenicale. Arsénifère.

L'antimoine natif contient souvent une quantité notable d'argent.

2°. *Oxide d'antimoine*. — Cette espèce est fort rare. Elle accompagne quelquefois l'antimoine natif et d'autres Caractères.

Digitized by Google

minéraux antimoniés. Elle se trouve cristallisée tantôt en lames quadrangulaires, tantôt en cubes, et tantôt en aiguilles fasciculées. Elle est d'un blanc un peu jaunâtre et nacré, translucide, très tendre. — Sa p. s. est de 5,566. — Au chalumeau elle se fond facilement et se volatilise. — Elle se dissout aisément dans l'acide muriatique.

3°. *Acide antimonieux.* — L'*acide antimonieux* se rencontre quelquefois avec le sulfure d'antimoine, et il paraît qu'il est presque toujours combiné avec quelques bases, telles que l'oxide de fer et l'oxide de plomb. — Au chalumeau, dans le matras, il donne de l'eau sans se fondre; sur le charbon il donne un léger sublimé d'antimoine, mais ne se réduit pas; il se réduit avec la soude.

Localités. 4°. *Acide antimonique.* — On soupçonne que l'*acide antimonique* accompagne quelquefois l'acide antimonieux; mais cela n'a pas encore été constaté.

Caractères. 5°. *Sulfure d'antimoine.* — De toutes les espèces du genre antimoine, le sulfure est la plus abondante et la seule qu'on exploite comme minerai. On en trouve en France dans les départemens du Gard, de l'Ardèche, de la Haute-Loire, du Puy-de-Dôme, de la Vendée, etc.

Le sulfure d'antimoine est d'un gris bleuâtre métallique assez éclatant, lamelleux, fragile, tendre, un peu tachant. Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles. Sa forme primitive est un prisme droit rhomboïdal de 91°,30 et 88°,30, et dans lequel la hauteur et les diagonales sont à peu près comme les nombres $\sqrt{27}$, $\sqrt{28}$, $\sqrt{26}$. — Sa p. s. est de 4,62. — Ses gangues sont le plus ordinairement le quarz, le sulfate de baryte et la pyrite de fer. Il est fusible à la flamme d'une bougie. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, il donne d'abord beaucoup d'acide antimonieux, puis un mélange de cet acide et d'oxide d'antimoine, et il répand l'odeur de l'acide sulfureux. Sur le charbon il est absorbé, et se recouvre d'une masse vitreuse noire : après quelques instans d'insufflation il se forme dans le charbon des globules métalliques qui paraissent être du sous-sulfure. —

Composition. M. Sérullas a reconnu qu'il contient presque toujours un peu d'arsenic; cependant il n'en a pas trouvé la plus pe-

Digitized by Google

tite quantité dans le sulfure de France. Il renferme fréquemment un peu d'or, et plus rarement de l'argent. Il a exactement la même composition que le sulfure artificiel $SbS^3$.

6°. *Oxi-sulfure, crocus, kermès natif.* — Ce minéral est fort rare. Il paraît provenir de la décomposition du sulfure. Il est en faisceaux capillaires, d'un rouge peu éclatant, très tendre. Sa p. s. est de 4,5 à 4,6. Il se comporte au chalumeau comme le sulfure. Le gaz hydrogène le réduit, avec dégagement de vapeur d'eau et d'hydrogène sulfuré. Il est composé, selon M. H. Rose, de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,7445 | — | 6at |
| Oxigène.... | 0,0427 | — | 3 |
| Soufre..... | 0,2047 | — | 6 |

ou de

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'antimoine... | 0,3014 | — | 1at |
| Sulfure d'antimoine.. | 0,6986 | — | 2 |

7°. *Haidingérite.* — On a nommé ainsi, en l'honneur du savant minéralogiste M. Haindinger, une espèce nouvellement découverte à Chazelles (Puy-de-Dôme), et qui est composée de sulfure d'antimoine et de sulfure de fer en proportions définies; mais depuis on a rencontré deux autres minéraux qui renferment les mêmes sulfures dans des proportions différentes quoique également définies, en sorte que ces sulfures constituent trois espèces distinctes. Ces trois espèces sont composées comme il suit : Composition.

| | Haidingérite. | | Anglar. | | Martouret. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | Atomes. | (2) | Atomes. | (3) | Atomes. |
| Sulfate d'antimoine. . . | 0,732 | 4 | 0,806 | 4 | 0,843 | 4 |
| Protosulfate de fer. . . | 0,268 | 6 | 0,194 | 4 | 0,157 | 3 |
| | 1,000 | | 1,000 | | 1,000 | |

Ces minéraux sont en masses confusément cristallines et lamellaires. Leur couleur est le gris de fer peu écla- Caractères.

Digitized by Google

tant; ils sont souvent irisés à la surface. Ils ne sont pas magnétiques. L'acide muriatique les dissout aisément, même à froid, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et sans dépôt de soufre. Ils sont presque toujours mélangés de quarz, de pyrite et de chaux carbonatée ferrifère, de couleur blonde, et ils se trouvent dans des filons qui fournissent principalement du sulfure d'antimoine pur. On les imite facilement en fondant ensemble en vase clos du sulfure d'antimoine et du sulfure de fer en proportions déterminées.

L'*haidingérite* n'a encore été trouvée qu'à Chazelles; elle y est assez abondante; mais on ne l'exploite pas, parce que les fabricans ne savent comment en extraire de l'antimoine pur; elle est riche cependant puisqu'elle en contient 0,5330 combinés avec seulement 0,1685 de fer.

Caractères. Le *minerai d'Anglar* vient d'un filon situé à Anglar (Creuze), dont on avait entrepris l'exploitation il y a quelques années. Il est d'un gris de fer bronzé, à cassure grenue, cristalline ou fibreuse, à fibres minces parallèles et serrées. Les pyrites forment près des parois du filon une bande presque compacte et pure; puis vient une bande de sulfure d'antimoine ferrugineux, et le centre est occupé par du sulfure pur dans lequel on aperçoit cependant çà et là des veines et des nids de sulfure ferrugineux.

Caractères. Le *minerai du Martouret* a été trouvé dans un filon qui existe à peu de distance de Chazelles. Il est fibreux, à fibres parallèles. Sa cassure transversale est grenue et presque matte. Il est d'un gris-bleu, mais beaucoup moins éclatant que le sulfure pur. Il est intimement mêlé de près de 0,60 de gangue pierreuse dont on a fait abstraction dans le résultat de l'analyse.

Le rapport entre le soufre du sulfure d'antimoine et du sulfure de fer est de 2 à 1 dans l'haidingérite, de 3 à 1 dans le minerai d'Anglar, et de 4 à 1 dans le minerai du Martouret.

Digitized by Google

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les produits d'arts relatifs à l'antimoine sont, 1°. le *sulfure fondu*, 2°. les *scories* qui proviennent du traitement des minerais sulfurés, 3°. le *régule*, 4°. le *sulfure grillé*, 5°. les *préparations pharmaceutiques communes*, telles que les fleurs argentines d'antimoine, le verre d'antimoine, le crocus, le kermès, l'émétique, etc.; 6°. enfin les *alliages*.

1°. *Sulfure fondu*, 2°. *scories* qui proviennent du traitement des minerais sulfurés. — Pour séparer le sulfure d'antimoine de sa gangue on concasse le minerai en morceaux de la grosseur d'un œuf tout au plus, et on le chauffe à un degré de chaleur convenable pour fondre le sulfure, soit dans des pots percés, soit dans des tuyaux verticaux. La matière métallique se sépare en grande partie de sa gangue par liquation; mais celle-ci en retient une certaine quantité par adhérence, surtout lorsque, par l'effet de l'impression trop subite de la chaleur, elle s'est fendillée et réduite en poudre. Cette quantité s'élève quelquefois au quart du poids des scories, et elle est rarement inférieure au dixième; en sorte que la perte de sulfure est relativement d'autant plus grande que le minerai est plus pauvre. La volatilité du sulfure d'antimoine est encore une cause de perte; aussi voit-on les cavités des scories et les parois des cheminées tapissées de cristaux aciculaires d'oxide d'antimoine, et quelquefois de cristaux de soufre. Enfin la fragilité des pots ou des tuyaux, qui ne peuvent être faits qu'en terre cuite, occasione souvent des accidens qui font perdre beaucoup de sulfure. Ces considérations, et la dépense qu'entraîne l'emploi du combustible, portent à croire que la préparation mécanique, telle qu'on l'exécute pour les minerais de plomb et autres, serait un moyen à la fois plus économique et plus productif de traiter les minerais d'antimoine, que celui qui est généralement pratiqué maintenant.

Digitized by Google

3°. Pour préparer le *régule* on grille le sulfure dans des fours à réverbère, et l'on fond la matière grillée dans des creusets avec les deux cinquièmes de son poids de tartre brut, ou avec du charbon imbibé d'une forte dissolution de carbonate de soude, et on le purifie en le refondant une ou deux fois. Le régule du commerce contient presque toujours un peu de soufre et de fer, et souvent un peu d'arsenic.

4°. *Sulfure grillé.* — Cette matière est du protoxide d'antimoine mélangé d'une quantité plus ou moins grande de sulfure et de quelques matières terreuses.

5°. *Préparations pharmaceutiques.* — Nous avons décrit ces préparations, et nous avons fait connaître leur composition à l'état de pureté. M. Sérullas a reconnu qu'elles contiennent quelquefois une certaine quantité d'arsenic. Selon ce savant, le sulfure fondu en contient de $\frac{1}{60}$ à $\frac{1}{50}$; le régule de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{50}$; le kermès, le soufre doré, le verre d'antimoine, les fleurs argentines, etc., en contiennent de $\frac{1}{600}$ à $\frac{1}{300}$. Le chlorure et l'émétique n'en renferment jamais, lors même qu'ils ont été préparés avec un sulfure arsénifère.

6°. *Alliages.* — Les *alliages d'antimoine* employés dans les arts sont ceux qu'il forme avec le plomb (*voy.* le chap. Plomb), et avec l'étain. (*Voy.* le chap. Étain.)

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Nous partagerons les matières antimoniales susceptibles d'être essayées par la *voie sèche* en deux classes : la première comprendra toutes les *matières oxidées* ou *chlorurées* ne contenant que peu de soufre ; la seconde, le *sulfure*, l'*haidingérite* et toutes les *matières très sulfurées*.

#### ARTICLE PREMIER. — *Matières oxidées.*

Moyen d'essai. Tous les oxides d'antimoine étant très facilement réductibles par le charbon, l'essai des matières de cette classe

Digitized by Google

ne présente aucune difficulté. On doit y procéder absolument de la même manière que pour l'essai des matières plombeuses oxidées; seulement, comme l'antimoine est beaucoup plus volatil que le plomb, il faut ménager la chaleur avec plus de soin et retirer les creusets du feu aussitôt qu'on juge que l'opération est terminée. Quand on prend les précautions convenables la perte d'antimoine est peu considérable; cependant elle n'est jamais moindre de 5 à 6 pour 100. Ainsi le protoxide pur donne 0,77 de métal, et l'acide antimonieux 0,75. La réduction se fait très bien par cémentation dans un creuset brasqué sans addition; mais lorsque les matières à essayer sont mélangées de substances étrangères il faut néanmoins y ajouter un flux. On réussit également bien avec 3 p. de flux noir ordinaire, avec 1 p. de tartre, avec 1 p. de carbonate de soude et 0,15 de charbon, ou avec tout autre flux réductif équivalent.

Lorsque la matière soumise à l'essai contient de l'oxide de fer, cet oxide se réduit aussi, au moins pour la plus grande partie, et le fer métallique s'allie avec le régule. On ne connaît aucun moyen d'empêcher cet alliage de se former. Influence du fer.

On peut encore essayer de la même manière les matières oxidées qui ne contiennent qu'une petite quantité de sulfure, parce que ce sulfure donnant avec le flux noir la moitié de l'antimoine qu'il contient, il n'en reste par conséquent que très peu dans les scories. Ainsi le verre d'antimoine ordinaire produit par ce mode d'essai 0,70 de métal, et quelquefois plus. Influence des sulfures.

L'antimoine pur est blanc, très éclatant, et présente une cassure lamelleuse à grandes lames; mais l'antimoine obtenu en fondant ses oxides avec des flux alcalins est d'un blanc-gris peu éclatant et à cassure grenue. M. Vauquelin a le premier reconnu qu'il doit ses propriétés à une certaine quantité de potassium avec lequel il est combiné, et qui peut s'élever jusqu'à 0,05. Cette quantité est d'autant plus grande qu'on chauffe plus fortement et pendant plus long-temps; nouveau motif pour modérer la chaleur et pour ne pas prolonger l'opération Influence de potassium.

Digitized by Google

inutilement. On peut en général, dans les essais d'antimoine, n'avoir pas égard à la présence du potassium; mais si l'on tenait à une grande exactitude, il faudrait pulvériser l'alliage résultant de l'essai, le plonger dans l'eau, et l'y laisser tant qu'il y aurait effervescence, le potassium en décomposant ce liquide s'oxiderait promptement, avec dégagement de gaz hydrogène, et l'antimoine resterait pur. S'il contenait un peu de soufre et d'arsenic ces substances se dégageraient à l'état de combinaison avec le gaz hydrogène.

Purification. Lorsqu'on veut préparer de l'antimoine parfaitement pur, il faut d'abord se procurer un alliage très chargé de potassium, en chauffant une matière oxidée quelconque avec de la crème de tartre charbonnée, et décomposer cet alliage par l'eau : de cette manière on est assuré que tout le soufre et tout l'arsenic sont entraînés par le gaz hydrogène qui se dégage. Si l'on veut reconnaître la présence de l'arsenic, on recueille le gaz dans des éprouvettes larges de 8 à 10 centimètres, et l'on y met le feu : lorsque l'hydrogène contient de l'arsenic, cette substance se dépose à l'état d'hydrate brun sur les parois de l'éprouvette, et l'on juge approximativement de sa proportion d'après l'épaisseur du dépôt. Ce moyen de séparer l'arsenic de l'antimoine est dû à M. Sérullas.

En grand on purifie l'antimoine en le tenant en fusion au contact de l'air pendant quelques instans : tout le potassium se brûle.

### ARTICLE II. — *Matières sulfurées.*

On peut faire l'essai du sulfure d'antimoine, ou plutôt extraire l'antimoine de son sulfure de deux manières : 1°. en grillant et fondant la matière grillée avec du flux noir; 2°. en fondant immédiatement le sulfure cru avec du fer ou avec des battitures de fer, mêlés ou non de flux noir.

Grillage. 1° *Essai par grillage.* — Le grillage du sulfure d'antimoine exige du soin, parce que ce sulfure est très fusible et très volatil, ainsi que l'oxide auquel il donne naissance

Digitized by Google

en se décomposant. On doit donc ménager beaucoup la chaleur pendant toute la durée de l'opération, et remuer continuellement la matière pour l'empêcher de s'agglomérer. Quand il ne s'en dégage plus de vapeurs sulfureuses, on est assuré qu'il n'y reste plus de soufre, parce qu'il ne se forme jamais de sulfate. On fond ensuite le sulfure grillé avec 3 p. de flux noir ou son équivalent, comme les matières oxidées. Fusion.

On ne pourrait pas faire l'essai de l'haidingérite par ce procédé, car la matière grillée serait un mélange d'oxide d'antimoine et d'oxide de fer. Or, ces deux oxides étant presque aussi facilement réductibles l'un que l'autre, et les deux métaux ayant une grande tendance à se combiner, il se produirait de l'antimoniure de fer avec les flux réductifs, et il ne resterait pas même la plus petite trace de fer dans les scories si le minerai était complètement désulfuré par le grillage. Influence du fer.

Ce moyen d'essai ne pourrait pas être appliqué non plus, par les mêmes raisons, à l'essai du sulfure d'antimoine ordinaire qui serait mélangé de pyrites.

2°. *Essai par le fer.* — Le fer métallique enlève très facilement le soufre à l'antimoine, même à une température peu élevée; mais comme le sulfure de fer a une pesanteur spécifique peu différente de celle de l'antimoine, il est difficile d'opérer la séparation de ces deux substances : pour y parvenir il faut donner un bon coup de feu lorsque la désulfuration est opérée, et tenir la matière en pleine fusion pendant un certain temps. Avec cette précaution on obtient deux culots qui se séparent assez nettement, l'un blanc et à grandes lames, qui est le régule, auquel adhère presque toujours une petite quantité de matte; l'autre, d'un jaune de bronze un peu plus clair que le protosulfure de fer ordinaire, parce qu'il est mélangé d'une petite quantité d'antimoine métallique. Pendant l'opération il se volatilise toujours une assez forte proportion d'antimoine; mais c'est un inconvénient qu'il paraît impossible d'éviter. Les anciens docimasistes connaissaient ce procédé : c'est à tort qu'on l'a donné comme nouveau il y a quelques années. Fer par.



Digitized by Google

On le pratique maintenant en grand dans quelques fabriques, entre autres en Angleterre; mais on n'en obtient pas en général un très bon résultat. Il nous paraît cependant qu'en prenant les précautions convenables on pourrait l'employer avec profit. La première précaution, qui est indispensable, consiste à ne mêler au sulfure que la proportion de fer strictement nécessaire pour le décomposer : cette proportion doit être de 3 atomes pour 1 atome de sulfure d'antimoine, puisque celui-ci renferme 3 atomes de soufre, et le protosulfure de fer 1 atome seulement : cela revient à 42 de fer pour 100 de sulfure. Si l'on en mettait davantage, l'antimoine, qui a grande tendance à jouer le rôle d'élément électro-négatif, se combinerait avec le surplus, et il en résulterait de l'antimoniure de fer qui se mêlerait partie avec le régule, partie avec la matte. De plus il convient que le fer ne soit pas rouillé, et l'on doit l'employer dans le plus grand état de division possible : s'il était en trop gros morceaux, il arriverait qu'une certaine quantité de sulfure d'antimoine se volatiliserait avant que ces morceaux aient pu être attaqués jusqu'au centre.

Produit. En petit on retire aisément, par le moyen du fer, jusqu'à 0,635 de régule pur du sulfure d'antimoine; en grand il paraît que c'est tout au plus si jusqu'à présent on a pu en obtenir 0,55.

Fonte. On ne peut pas substituer la fonte granulée au fer forgé : on sait qu'en général le soufre a fort peu d'action sur la fonte; la désulfuration est imparfaite, et la matte ne se sépare point du régule.

Inconvénient. Un des plus grands inconvéniens de la méthode de désulfuration de l'antimoine par le fer est d'obliger à chauffer très fortement pour séparer la matte du régule : on conçoit que cette séparation serait plus facile et exigerait une température moins élevée si la matte avait une densité moindre que le sulfure de fer, et si elle était en même temps plus fusible. Or on peut remplir ces deux conditions en ajoutant au mélange un carbonate ou un sulfate alcalin.

Fer et carbonate alcalin. Nous avons vu qu'en fondant du sulfure d'antimoine avec un carbonate alcalin et du charbon, on obtient du

Digitized by Google

régule et une scorie qui est essentiellement formée d'un composé de sulfure d'antimoine et de sulfure alcalin. Si l'on projette du fer métallique dans cette scorie encore en fusion, l'antimoine s'en sépare en totalité et presque aussitôt, et la nouvelle scorie, aussi fluide que la première, contient une combinaison de sulfure alcalin et de sulfure de fer. Si au lieu de cela on mélange immédiatement le fer avec le sulfure d'antimoine et le carbonate alcalin, le résultat est le même. 100 de sulfure, 42 de fer métallique et 50 de carbonate de soude mêlé de un dixième de son poids de charbon ou 50 de flux noir, donnent 65 à 66 de régule; avec la même proportion de fer et 10 de flux alcalin seulement on en obtient 62. Dans les deux cas la fusion se fait très rapidement, sans boursouflement, et la matte, bien liquide, se sépare avec la plus grande facilité du régule. En employant une partie de flux alcalin on peut diminuer la proportion du fer et la réduire à 0,25 ou 0,30, le produit est toujours de 0,65 à 0,66; mais si l'on réduisait en même temps la proportion du flux à 0,50, on n'aurait plus que 0,56 d'antimoine.

Les sulfates alcalins sont changés en sulfures métalliques par le charbon à une température peu élevée. Les sulfures des métaux alcalins, en se combinant avec les autres sulfures métalliques, en augmentent considérablement la fusibilité; aussi lorsqu'on ajoute du sulfate de soude broyé avec le cinquième de son poids de charbon environ, au mélange de sulfure d'antimoine et de fer métallique, le régule se sépare-t-il très promptement, et les scories prennent-elles en quelques instans une très grande liquidité. Mais il faut observer que la présence du sulfure alcalin diminue le produit du régule, à moins qu'on n'augmente en même temps la proportion du fer. Par exemple, avec Fer et sulfate alcalin.

100 de sulfure d'antimoine
42 de fer métallique
100 de sulfate de soude
et 20 de charbon

on n'a que 22 de régule, et la scorie est métalloïde, très



Digitized by Google

brillante et cristallisée en aiguilles; mais avec

100 de sulfure
42 de fer
10 de sulfate de soude
et 2 de charbon

on obtient 60 à 62 d'antimoine, et l'opération se fait avec une très grande facilité et sans boursouflement.

Oxide de fer et carbonate alcalin.

Au lieu de fer métallique on peut se servir d'oxide de fer pur, et même d'une matière ferrugineuse quelconque, pourvu qu'elle soit riche; mais il est indispensable d'ajouter à ces substances un fondant alcalin et du charbon en quantité plus que suffisante pour réduire l'oxide de fer.

On ne peut pas employer moins de 40 de battitures de fer pour 100 de sulfure d'antimoine; et alors, en y ajoutant de 50 à 100 de carbonate de soude et 8 à 10 de charbon, on a 56 de régule; mais si avec 100 de carbonate de soude on emploie 13 à 14 de charbon, on a 65 d'antimoine. En augmentant la proportion des battitures on peut diminuer la proportion du carbonate de soude et obtenir encore des résultats très avantageux. Ainsi, avec 55 à 60 de battitures, 10 de carbonate de soude et 10 de charbon, on a 58 de régule; et si l'on porte la proportion du carbonate de soude jusqu'à 50, celle du charbon restant toujours de 10, on a 65 à 66 et jusqu'à 67 de régule. La fusion a toujours lieu très tranquillement, et les scories sont très liquides, cristallines, d'un noir métalloïde, et magnétiques.

Oxide de fer et sulfate alcalin.

Si l'on voulait faire usage de sulfate de soude, il faudrait employer 80 de battitures, 50 de sulfate et 17 de charbon pour 100 de sulfure, et le produit en régule serait de 57.

Scories de forge et carbonate alcalin.

Lorsqu'on fond du sulfure d'antimoine avec des scories de forge, qui sont des silicates de protoxide de fer, du carbonate de soude et du charbon, on obtient un régule cristallin, à grandes lames et très blanc, qui ne paraît pas contenir de sodium, une matte d'un jaune de bronze et une scorie compacte, vitreuse, noire, opaque, éclatante comme le jayet, et dans laquelle la plus grande quantité de

Digitized by Google

l'alcali paraît être concentrée. Ces trois substances se séparent très facilement les unes des autres.

100 de sulfure d'antimoine
80 de scories de forge ordinaires
50 de carbonate de soude
et 10 de charbon

produisent aisément 60 de régule.

Pour extraire l'antimoine de l'haidingérite il faudrait traiter ce minéral comme le sulfure d'antimoine pur, mais n'employer que les trois quarts de la quantité de fer ou de matières ferrugineuses que ce sulfure exige. Si au contraire on avait à essayer un sulfure mélangé de pyrites, il serait nécessaire d'augmenter la proportion du fer. Sulfure ferrugineux.

On voit par tout ce qui vient d'être dit, qu'on ne peut doser l'antimoine qu'approximativement par la *voie sèche*, d'une part parce que ce métal, son oxide et son sulfure sont très volatils, et d'un autre côté parce qu'il a beaucoup d'affinité pour les métaux alcalins et pour le fer; d'où il résulte qu'il est presque impossible de l'avoir pur. Il suit de là qu'il est rarement utile de faire l'essai par la *voie sèche* des matières antimoniales en général. Quant au sulfure, la seule espèce qu'on traite comme minerai, lorsqu'il est pur il est tout-à-fait superflu de rechercher la proportion d'antimoine qu'il contient, puisque sa composition ne varie pas; et quand il est mélangé de gangue, comme cette gangue se compose presque toujours de substances pierreuses ou de pyrites qui sont inattaquables par l'acide muriatique, on peut en avoir très exactement et très facilement la proportion en traitant le minerai par cet acide. Pour cela on pulvérise, on fait bouillir avec de l'acide muriatique concentré, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré; on décante, on lave avec de l'acide étendu d'eau, mais assez fort cependant pour qu'il ne devienne pas laiteux en l'agitant avec la matière; on dessèche, on pèse, et la perte de poids représente la proportion du sulfure d'antimoine pur. Lorsqu'on traite de cette manière les crasses qui proviennent de la fusion des minerais sulfurés, le résultat n'est qu'approximatif, parce que les pyrites amenées

Remarque.

Essai par voie humide.

Digitized by Google

à l'état de protosulfure par la chaleur se dissolvent en même temps que le sulfure d'antimoine.

L'antimoine fait partie constituante d'un grand nombre de matières minérales qui contiennent du plomb, du cuivre, de l'argent et du nickel. On peut voir à l'article de ces divers métaux comment il se comporte alors dans les opérations de la *voie sèche*.

Digitized by Google

# CHAPITRE XXI.

## DE L'ÉTAIN.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

L'*étain* est d'un blanc presque aussi pur et aussi brillant que l'argent. — Il a une odeur et une saveur très sensibles et désagréables. — Il est très malléable : on peut le réduire en feuilles excessivement minces en le battant sous le marteau. Par rapport à cette propriété il tient le quatrième rang parmi les métaux. — Il est aussi très ductile : cependant il y a six métaux qui le sont plus que lui. — Dans l'ordre de la ténacité il occupe le cinquième rang ; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids d'environ 24 kilogrammes. — Il est très mou, moins cependant que le plomb. — Il n'a aucune élasticité, et par conséquent il n'est pas du tout sonore. — On peut le plier un grand nombre de fois sur lui-même sans le rompre. Chaque fois qu'on le plie il fait entendre un craquement particulier qu'on appelle *cri de l'étain ;* ce cri est d'autant plus fort que le métal est plus pur. — On peut l'obtenir cristallisé. — La p. s. de l'étain fondu est de 7,285 à 7,293 : elle n'augmente pas sensiblement par le martelage. — Sa dilatabilité linéaire est de $\frac{1}{464}$ pour l'intervalle thermométrique compris entre 0° et 100°. — L'étain est le plus fusible de tous les métaux ; il se liquéfie bien avant de rougir, et l'on peut le couler sur des étoffes et sur du papier sans les roussir. La température qu'il exige a été évaluée par Newton à 212° et par Crichton à 228°. — Il paraît que l'étain est volatil, puisqu'il brûle avec flamme et fumée ; ce-

Caractères.

Fusibilité.

Volatilité.

Digitized by Google

pendant on peut le tenir pendant plusieurs heures à la plus haute température d'un fourneau à vent, dans un creuset brasqué, sans qu'il perde rien de son poids. — L'étain est un métal électro-négatif qui se rapproche, par l'ensemble de ses propriétés, de l'antimoine et du titane. — Il y a deux oxides d'étain.

Air. L'air sec et même l'air humide altèrent peu l'étain ; mais à l'aide de la chaleur l'air l'oxide très rapidement. Il se produit d'abord du protoxide, et si l'on chauffe plus long-temps celui-ci se change en deutoxide. Lorsqu'on coule l'étain très chaud dans des moules, sa surface présente toutes les couleurs de l'iris ; phénomène qui provient de ce qu'il forme une pellicule extrêmement mince d'oxide.

Eau. — L'étain ne décompose l'eau ni à la température ordinaire ni même à la température de l'ébullition ; mais à la chaleur rouge il la décompose très rapidement, et il se change en protoxide. Il décompose aussi ce liquide à la faveur de plusieurs acides, même sans le secours de la chaleur, et il s'oxide également alors au premier degré ; le gaz hydrogène qui se dégage a une odeur nauséabonde particulière qu'il doit probablement à une petite quantité d'étain qu'il entraîne en dissolution.

Acide nitrique. L'acide nitrique à 50° n'agit pas sur l'étain. L'acide à 40° l'attaque très vivement et le convertit en deutoxide sans le dissoudre. L'acide très faible de 6 à 15° dissout l'étain à froid sans qu'il y ait aucun dégagement de gaz : l'eau et l'acide sont décomposés en même temps, et il se forme du protoxide d'étain et de l'ammoniaque

Sulfurique. qui restent combinés avec l'excès d'acide. — L'acide sulfurique étendu d'eau n'attaque pas l'étain, du moins à froid ; mais l'acide concentré et chaud l'oxide facilement ; il se dégage de l'acide sulfureux, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré, et il se dépose du soufre, d'où l'on voit que l'eau et l'acide sont décomposés en même temps. Il se produit soit du protosulfate,

Sulfureux. soit du deutosulfate. — L'acide sulfureux agit sur l'étain : il se forme à la fois de l'hyposulfate et du sulfate de protoxide. — L'acide muriatique dissout très facilement

Digitized by Google

l'étain ; la dissolution a lieu six fois plus promptement à chaud qu'à froid ; il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme du protochlorure qui reste en dissolution à la faveur de l'excès d'acide muriatique. — L'eau régale, même étendue de 3 à 4 p. d'eau, exerce une action très vive sur l'étain. Les phénomènes qui se produisent varient selon la proportion relative d'acide nitrique et d'acide muriatique qu'on emploie, et selon la température à laquelle on opère ; si la quantité d'acide nitrique est suffisante la liqueur ne contient que du perchlorure ou de l'hydro-chlorate de peroxide. — L'acide phosphorique vitreux et l'acide arsénique sont décomposés par l'étain à la chaleur rouge. — L'acide acétique, l'acide oxalique et plusieurs autres acides végétaux agissent sensiblement sur l'étain surtout à l'aide de la chaleur, ils le transforment en protoxide, et le dissolvent ; mais leur action est très faible.

Eau régale. Phosphorique. Arsénique.

L'étain se dissout dans les alcalis fixes caustiques liquides en décomposant l'eau. — L'étain réduit un grand nombre d'oxides métalliques, par *voie sèche* et par *voie humide*, entre autres ceux de cuivre, d'antimoine, de mercure, de bismuth, de plomb et d'argent. (Relativement à l'action de la litharge, *Voy.* T. I, page 383.) — Il décompose l'acide carbonique des carbonates alcalins, et il est rapidement attaqué par le nitre : dans les deux cas il est transformé en deutoxide qui forme avec l'alcali une combinaison peu fusible.

Alcalis. Oxides. Sels.

L'étain se combine directement avec le soufre à l'aide d'une douce chaleur, il se forme un protosulfure. A une température suffisante pour le fondre il décompose le gaz acide hydro-sulfurique dont il absorbe le soufre. Il est promptement terni, et recouvert d'une pellicule de deutosulfure par le même acide dissous dans l'eau. Il décompose un grand nombre de sulfures métalliques. — Il se combine avec le sélénium, le phosphore, le tellure et l'arsenic à une température peu élevée. — Il absorbe le chlore gazeux avec chaleur et lumière, et se convertit en perchlorure. Il se dissout dans le chlore liquide. Il décompose le gaz hydro-chlorique sec à l'aide de la cha-

Gazéiformes.

Digitized by Google

leur. — Il se dissout dans le sel ammoniac, et il le dé-
Métaux. compose par *voie sèche*. — L'étain s'allie très bien avec presque tous les métaux. Plusieurs de ses alliages sont d'un grand usage dans les arts ; tels sont ceux qu'il forme avec le fer, avec l'antimoine, avec le plomb et avec le cuivre. — Son atome pèse 735,294 Sn.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1er. — Oxides.

Réductifs. Les *oxides d'étain* sont réduits par le charbon à une température peu élevée au-dessus de la chaleur blanche ; mais moins facilement que l'oxide de plomb. Ils sont réduits aussi par le gaz hydrogène, par le soufre, etc. —
Fer. Le fer les réduit complètement par *voie sèche*, et ramène le deutoxide à l'état de protoxide s'il n'est pas employé en proportion suffisante pour le réduire complètement.

| | | |
|---|---|---|
| 18g,70 | deutoxide d'étain.... | 1at |
| 6,78 | fer métallique..... | 1 |

chauffés à 60° p. donnent 2g,30 d'étain métallique et une scorie fusible, compacte, à grains fins, cristallins, renfermant dans les cavités des cristaux très petits et très éclatans, d'un gris bleuâtre métalloïde ; cette scorie doit être principalement composée de protoxide d'étain et de protoxide de fer. Quand on emploie le double de fer on a une scorie noire non fondue remplie de grenailles
Hydrosulfates. d'étain. — Les hydrates d'étain sont solubles dans les hydrosulfates alcalins, les dissolutions renferment des composés de sulfure, de potassium et de sulfure d'étain, etc. —
Sel ammoniac. Lorsqu'on chauffe un oxide d'étain, même calciné, avec du sel ammoniac, il se volatilise une grande quantité d'étain qui forme avec le sel ammoniac un composé que l'eau décompose.

Caractères 1°. Le *protoxide* est tantôt en petits cristaux d'un gris métalloïde, tantôt en poudre d'un jaune olivâtre. Sa p. s. est de 6,67. — Il est fusible. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air il brûle comme de l'amadou, et il se change en deutoxide. — Son *hydrate* est

Digitized by Google

blanc; il perd toute son eau de combinaison à la chaleur d'envion 100°; il est très avide d'oxigène : cependant il ne l'absorbe pas dans l'air à la température ordinaire. — Le protoxide d'étain est soluble dans les acides, dans les alcalis fixes caustiques et dans la crème de tartre; mais il est insoluble dans l'ammoniaque. — Ses dissolutions dans les alcalis laissent précipiter au bout d'un certain temps une substance cristalline d'un gris-noir que Proust regarde comme de l'étain métallique, mais qui, selon Bertholet, contient un oxide. — L'acide nitrique et le chlore le transforment en peroxide. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,8803 | — | 100 | $\dot{S}n$ |
| Oxigène. | 0,1197 | — | 13,5 | |

On prépare l'hydrate en précipitant une dissolution de protochlorure par de l'ammoniaque en excès, et lavant à froid avec de l'eau bouillie. — On a l'oxide anhydre en faisant chauffer l'hydrate pendant plusieurs heures dans de l'eau ammoniacale à la température de 97°, lavant à l'eau bouillie et faisant sécher à la température ordinaire entre des feuilles de papier joseph; ou bien en chauffant l'hydrate au rouge dans une cornue de verre dont on chasse l'air en y introduisant du gaz acide carbonique. Préparation.

2°. Le *deutoxide* se présente sous deux modifications différentes dans lesquelles il possède des propriétés distinctes. Il est sous la *première modification* lorsqu'il a été préparé en oxidant l'étain métallique par l'acide nitrique ou par le deutoxide de mercure, ou lorsqu'il a été séparé du précipité pourpre de Cassius calciné, par l'eau régale, qui ne dissout que l'or. On l'obtient sous la *seconde modification* en précipitant par l'ammoniaque une dissolution de deutochlorure d'étain ou *liqueur fumante de Libavius*. Caractères. Préparation.

Le résidu du traitement de l'étain par l'acide nitrique est un hydrate blanc pulvérulent qui contient 0,11 d'eau. Il se change facilement en oxide anhydre par la calcination. Cet oxide est blanc. — Sa p. s. est de 6,64. — Il n'entre dans aucune combinaison par *voie humide*. — L'hydrate est insoluble dans l'acide nitrique, même Première modification : Caractères.

Digitized by Google

après qu'il a été mis en digestion avec de l'ammoniaque. Il ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré, mais il absorbe une certaine quantité de cet acide en se gonflant et prenant une nuance jaunâtre, l'eau lui enlève ensuite la totalité de l'acide avec lequel il s'est combiné. Il forme avec l'acide muriatique un sel blanc, à peu près insoluble dans un excès d'acide, mais soluble dans l'eau pure; si l'on fait bouillir la dissolution, elle se coagule, et l'oxide s'en précipite.

Deuxième modification : caractères.

3°. Sous la *seconde modification* le deutoxide d'étain est d'un jaune pâle. Son hydrate est gélatineux; desséché à l'air il devient d'un blanc lustré comme de la soie; à la température de 55° il perd la moitié de son eau, et se change en un autre hydrate, compacte, friable, à cassure vitreuse et demi transparent. A l'état humide cet hydrate se dissout dans l'acide nitrique; mais l'oxide s'en sépare peu à peu, à moins qu'on n'ajoute du nitrate d'ammoniaque à la dissolution; celle-ci se coagule à la chaleur de 50°, et l'oxide qui se dépose se redissout dans l'acide nitrique, si on le fait préalablement digérer dans l'ammoniaque. L'hydrate se dissout très facilement dans l'acide sulfurique et dans l'acide muriatique, même étendus, et les dissolutions ne se troublent ni par la chaleur ni par l'addition d'un excès d'acide.

Caractères communs.

Les propriétés suivantes appartiennent au deutoxide d'étain sous ses deux modifications. — Cet oxide joue le rôle d'un acide faible; aussi le qualifie-t-on souvent d'*acide stannique;* à l'état d'hydrate humide il rougit le papier bleu, et il est sensiblement soluble dans l'eau. — Il se dissout dans les alcalis fixes caustiques et dans l'ammoniaque étendue, mais non dans l'ammoniaque concentrée : lorsqu'on le fait digérer avec un carbonate alcalin, il se forme un stannate insoluble dans les liqueurs alcalines, mais soluble dans l'eau, qu'il rend opaline. Il peut être obtenu en combinaison avec toutes les bases, et quand on décompose ces combinaisons par un acide, l'oxide d'étain conserve les propriétés qu'il avait avant de s'unir avec ces bases. — L'oxide calciné et l'oxide natif se combinent avec les alcalis par

Digitized by Google

*voie sèche*, et si la matière alcaline est employée en proportion suffisante la combinaison qui se forme est soluble dans l'eau. — Les hydrates de deutoxide d'étain et le deutoxide désagrégé par l'action des alcalis sont solubles dans les hydro-sulfates alcalins; il se forme des stannates et des sulfures doubles.

On peut faire passer l'oxide d'étain de l'une de ses modifications à l'autre.— Pour le ramener de l'état dans lequel le produit l'acide nitrique à l'état dans lequel on l'obtient en le précipitant du chlorure, on fond l'oxide au creuset avec un alcali caustique, ou avec 3 à 4 p. de carbonate alcalin, ou bien on distille l'hydrate avec un excès d'acide muriatique; il passe à la distillation du deutochlorure aqueux qui se comporte comme le liquide de Libavius, et il reste dans la cornue un hydro-chlorate qui conserve sa modification primitive. — Pour donner à l'oxide provenant du chlorure les propriétés qui appartiennent à celui qui est préparé par l'acide nitrique, on fait digérer à chaud un mélange de deutochlorure et d'eau avec de l'acide nitrique, et il s'en précipite un chlorure qui donne avec l'ammoniaque un hydrate insoluble dans l'acide nitrique : le même hydrate se forme également lorsque l'on traite de l'étain par de l'eau régale contenant un grand excès d'acide nitrique. Transformation.

Le deutoxide d'étain est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,7867 | — | 180 | $\ddot{S}n$ |
| Oxigène. | 0,2133 | — | 27,20 | |

§ 2. — Sels.

L'étain est précipité de ses dissolutions salines, sous forme de paillettes d'un gris-blanc, par le fer et le zinc.

Les *sels de protoxide* s'altèrent promptement à l'air en absorbant de l'oxigène. Ils enlèvent ce corps à un grand nombre de combinaisons; ils ramènent au *minimum* d'oxidation les sels des métaux très oxidables, et ils réduisent complètement les autres. — Leurs dissolutions se troublent par l'eau, à moins qu'on ne les acidifie avec de l'acide muriatique. Les sels insolubles dans l'eau, mais

Digitized by Google

non calcinés, sont la plupart solubles dans l'acide muriatique. — Leurs dissolutions donnent avec les alcalis fixes caustiques des précipités blancs solubles dans un excès d'alcali; — avec l'ammoniaque, des précipités semblables insolubles dans un excès d'ammoniaque; — avec les carbonates alcalins, des précipités blancs qui ne contiennent pas d'acide carbonique, et qui sont insolubles dans un excès de réactif; — avec l'hydrogène sulfuré des précipités bruns; — avec les hydro-sulfates des précipités semblables qui se dissolvent dans un grand excès de ces réactifs, mais seulement s'ils sont très sulfurés; — avec le prussiate de potasse jaune des précipités blancs; — avec le prussiate rouge, des précipités également blancs, mais qui sont solubles dans l'acide muriatique;—avec les iodures alcalins, des précipités qui deviennent promptement rouges et qui sont solubles dans un excès d'iodure. — La décoction de noix de galle ne les trouble pas.

Les *dissolutions de deutoxide* donnent avec les alcalis fixes caustiques des précipités blancs solubles dans un excès d'alcali; — avec l'ammoniaque, des précipités blancs insolubles dans un excès de réactif; — avec les carbonates alcalins, des précipités blancs qui ne contiennent pas d'acide carbonique, et qui rendent l'eau pure laiteuse; — avec le phosphate de soude et les succinates alcalins, des précipités blancs qui peuvent se filtrer; — avec l'hydrogène sulfuré, des précipités jaunes sales, mais qui se forment lentement, à moins qu'on ne chauffe; — avec les hydro-sulfates, des précipités semblables, solubles dans un excès d'hydro-sulfates; — avec le prussiate de potasse jaune et rouge, des précipités gélatineux jaunâtres solubles dans l'acide muriatique, et qui se produisent lentement; — avec le zinc des précipités blancs d'oxide d'étain, avec dégagement d'hydrogène. — Elles ne sont troublées ni par l'acide oxalique, ni par les iodures alcalins, ni par le prussiate de potasse rouge.

*Stannates.* — Les *stannates* sont décomposés par les acides. — Il n'y a de solubles que ceux à base de potasse, de soude et d'ammoniaque. — Quand on les cal-

Digitized by Google

cine à la chaleur rouge ils se décomposent de telle sorte que l'acide stannique passe à l'état d'indifférence, et que la base n'en retient que fort peu : si cette base peut absorber de l'acide carbonique elle s'en sature, et ne retient pas du tout d'oxide d'étain.

En général les dissolutions alcalines saturées d'acide stannique se prennent spontanément en gelée au bout d'un certain temps, et la gelée donne avec l'eau des liqueurs laiteuses qui passent à travers les filtres. — Si l'on fait bouillir de l'hydrate d'étain en excès avec de la potasse caustique, on obtient une liqueur d'un jaune foncé par transparence et opalin par réflexion qui contient un stannate formé de 16 p. d'acide stannique pour 1 p. d'alcali. Si l'on traite par la potasse caustique l'hydrate stannique préparé par l'acide nitrique, la dissolution donne par évaporation des petits cristaux blancs grenus, et l'alcool précipite de la dissolution un surstannate. — Pour former par *voie sèche* un stannate de potasse ou de soude soluble dans l'eau, il faut employer un grand excès d'alcali bien caustique. Potasse.

Le *stannate d'ammoniaque* est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau chargée d'ammoniaque ou d'un sel. Il se forme un précipité de stannate d'ammoniaque quand on mélange une dissolution de stannate de potasse avec du sel ammoniac. Ammoniaque.

Les stannates alcalins donnent avec l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux, des précipités blancs qui sont des stannates nus à base de ces terres; et avec les dissolutions salines, des précipités de stannates qui contiennent la base du sel. Terres alcalines.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

*Sulfures*. — On admet maintenant l'existence de trois sulfures.

1°. Le *protosulfure* est d'un gris de plomb métallique, mou, demi ductile, à cassure lamelleuse. — Il est un peu moins fusible que l'étain. — Il cristallise par refroidissement. — Il est inaltérable par la chaleur. — Par le Caractères.

Digitized by Google

grillage il se transforme en deutoxide, avec dégagement de gaz sulfureux. — L'acide muriatique concentré le dissout à chaud, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. — Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir mélangé de soufre, il se change en deutosulfure. — Le fer le décompose, mais n'en sépare pas l'étain : en quelque proportion que les deux substances soient mélangées, il se forme des composés homogènes, fusibles, d'étain, de fer et de soufre. — Les mêmes composés se produisent quand on fond des mélanges quelconques de pyrites de fer avec de l'étain ou avec des alliages de fer et d'étain. — Ce sulfure se mélange en toutes proportions avec l'étain métallique. — Lorsqu'on le chauffe avec du deutoxide d'étain il n'y a ni combinaison ni décomposition réciproque. — Il est composé de :

Composition

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,7852 | — | 100 | $\dot{S}n$ |
| Soufre... | 0,2146 | — | 27,35 | |

Préparation.

On l'obtient par *voie sèche* en chauffant de l'étain avec du soufre; par *voie humide*, en précipitant une dissolution de protoxide par l'hydrogène sulfuré ou par un hydro-sulfate alcalin ne contenant point d'excès de soufre.

Caractères.

2°. Le *persulfure* est connu sous les noms *d'or musif, or mozaïque, or de Judée.* — Il est en masses écailleuses ou en lames micacées d'un jaune de laiton tirant sur le jaune de bronze. — Il se décompose à la chaleur rouge avant de se fondre, et se transforme en protosulfure en abandonnant la moitié du soufre qu'il contient. — L'acide nitrique l'attaque difficilement; l'acide sulfurique et l'acide muriatique ne l'attaquent pas du tout. — Mais l'eau régale le décompose rapidement, et le convertit en sulfate de peroxide insoluble dans l'acide. — Il contient deux fois autant de soufre que le protosulfure, ou

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,6463 | — | 100 | $\dot{S}u$ |
| Soufre.. | 0,3537 | — | 54,70 | |

Préparation.

Pour que ce sulfure puisse se former il faut que le soufre et l'étain se trouvent en contact, à une température inférieure au rouge, à l'état naissant, ou du moins dans un état de

Digitized by Google

très grande division. On l'obtient par un grand nombre de procédés : — 1°. en faisant passer du soufre en vapeur sur du protosulfure chauffé à une température ménagée; — 2°. en distillant un mélange de protochlorure d'étain et de soufre : il se dégage d'abord de l'acide muriatique, puis du deutochlorure, et il reste de l'or musif; — 3°. en distillant un mélange d'étain et de soufre avec de l'acide sulfurique concentré; — 4°. en précipitant une dissolution de deutoxide d'étain par l'hydrogène sulfuré; — 5°. en distillant un mélange à parties égales de protosulfure d'étain et de cinabre : il se volatilise du mercure; — 6°. en distillant un mélange de protosulfure d'étain et de perchlorure de mercure : il se sublime du mercure et du deutochlorure d'étain; — 7°. en distillant du protosulfure d'étain ou un amalgame d'étain avec du soufre et du muriate d'ammoniaque : le mercure ne sert qu'à rendre l'étain susceptible d'être très divisé. C'est ce procédé qu'on suit ordinairement pour préparer l'or musif en grand. On emploie 2 p. d'étain, 1 p. de mercure, 1 $\frac{1}{4}$ p. de soufre, et 1 p. de sel ammoniac. On fait d'abord l'amalgame, puis on triture le tout ensemble, en y ajoutant un peu d'eau; on place le mélange dans des creusets couverts ou dans des cornues, et l'on chauffe au bain de sable pendant plusieurs heures à une chaleur qui ne doit pas dépasser le rouge naissant.

3°. M. Berzelius admet un *troisième sulfure d'étain*, intermédiaire entre ceux dont nous venons de parler, et qui contient : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,701 | — | 100 | $\dddot{Sn}$ |
| Soufre.. | 0,299 | — | 44,72 | |

Il est d'un jaune grisâtre foncé doué de l'éclat métallique. — La chaleur blanche le change en protosulfure, avec dégagement de soufre. — L'acide muriatique concentré le change en or musif, et il se dissout le quart de l'étain qu'il contient, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré. Caractères.

— On l'obtient en distillant dans une cornue, à la chaleur rouge sombre, un mélange de protosulfure et de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de soufre. Préparation.

La litharge, employée dans la proportion de 30 p., dé- Litharge.



Digitized by Google

compose complètement les sulfures d'étain : le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'étain, oxidé au *minimum*, reste en totalité dans la scorie. Quand on emploie moins de 30 p. de litharge la scorie retient du sulfure d'étain en combinaison. (T. I, p. 402.)

Nitre. Le nitre attaque vivement les sulfures d'étain, et change en même temps le soufre en acide sulfurique et l'étain en oxide.

Alcalis. Les carbonates alcalins décomposent partiellement les sulfures d'étain, de telle sorte que la matière fondue, d'apparence homogène, contient un sulfure double d'étain et d'alcali, et de l'oxide d'étain; mais il ne se forme pas d'acide sulfurique.

Flux noir. Lorsqu'il y a contact ou mélange de charbon, la portion d'étain qui, sans cela, se serait oxidée, se sépare à l'état métallique.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 9g,37 | protosulfure d'étain.. | — | 1er |
| 6,60 | carbonate de soude.. | — | 1 |

chauffés, dans un creuset brasqué, à la chaleur blanche, donnent environ 4g,67 d'étain, c'est-à-dire moitié de ce qu'en contient le sulfure, et une scorie grise sans éclat métallique.

| | | |
|---|---|---|
| 11g,36 | or musif..... | 1er |
| 13,32 | carbonate de soude. | 2 |

chauffés comme dans l'expérience précédente, ne donnent que 1g,7 d'étain, le quart environ de ce qu'en contient le sulfure, et par conséquent moitié moins de ce qu'en donne le protosulfure. — En augmentant la proportion de carbonate alcalin on obtient une plus grande quantité d'étain; mais il ne paraît pas qu'à la température de 50 à 60° on puisse jamais extraire du protosulfure plus des trois quarts de l'étain qu'il renferme. Avec 5 p. de flux noir il en donne facilement 0,55.

Sulfures alcalins. Les sulfures d'étain peuvent se combiner par *voie sèche* ou par *voie humide* avec la plupart des autres sulfures. — Les deux expériences précédentes fournissent déjà un exemple de la formation des composés de protosulfure d'étain et de sodium. On peut avoir ces composés exempts de car-

Digitized by Google

bonate de soude en chauffant, au creuset brasqué, du protosulfure d'étain avec du sulfure de sodium ou avec un mélange de carbonate de soude et de soufre équivalant à ce sulfure.

| | | |
|---|---|---|
| 18g,73 | protosulfure d'étain.. | 2at |
| 6,60 | carbonate de soude... | 1 |
| 2,01 | soufre..... | 2 |

donnent un sulfure double très fusible, d'un gris métallique foncé, à cassure grenue, et qui renferme dans les cavités des métaux aciculaires. — On pourrait remplacer le mélange de carbonate de soude et de soufre par un mélange équivalent de sulfate de soude et de charbon.

On obtient de la même manière les composés doubles de persulfure d'étain.

| | | |
|---|---|---|
| 11g,36 | or musif..... .... | 1at |
| 6,66 | carbonate de soude.. | 1 |
| 2,03 | soufre..... | 2 |

forment une combinaison si fusible qu'elle traverse la brasque pour la plus grande partie. Elle est compacte, cristalline, couleur café au lait, et ressemble à de la blende. Elle se brise promptement en éclats à l'air, et elle se dissout dans l'eau sans résidu.

Le persulfure d'étain est soluble dans les hydro-sulfates alcalins neutres, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. La dissolution a lieu facilement, même à froid, si le sulfure a été obtenu par *voie humide*; lentement et difficilement s'il a été préparé par *voie sèche*. — Les dissolutions sont jaunâtres; elles contiennent une combinaison formée d'un atome de chaque sulfure, et qu'on peut séparer de l'hydro-sulfate en excès par le moyen de l'alcool, qui ne dissout que ce dernier. — Les dissolutions de persulfure d'étain dans les hydro-sulfates alcalins forment, dans les dissolutions des sels terreux et métalliques, des précipités insolubles ou très peu solubles qui sont des sulfures doubles stanniques. Hydro-sulfates.

Le persulfure d'étain est soluble dans les alcalis fixes caustiques bouillans et dans leur carbonate; les dissolutions contiennent un sulfure double et un stannate ou stannite alcalin.



Digitized by Google

Sulfures métalliques.

Le protosulfure d'étain se combine et se fond en toutes proportions avec les sulfures de fer, de cuivre, de plomb, etc.

*Sulfates.* — Le *sulfate* de protoxide est soluble dans l'eau, et cristallise en prismes très minces par évaporation lente. Il est réduit à chaud par le gaz hydrogène en métal mêlé d'un peu de sulfure. — On l'obtient en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution concentrée de protochlorure. — Quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré il se change en sulfate de peroxide très acide et incristallisable. — Il y a plusieurs sulfates de deutoxide. (Voy. *Deutoxide.*)

*Séléniures.* — 1°. Le *protoséléniure* est d'un gris métallique très éclatant, fusible en masse boursouflée. Le grillage le décompose aisément, avec dégagement de sélénium.

2°. L'hydrogène sélénié précipite du *deutoséléniure* des dissolutions de deutoxide d'étain.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphures.* — Selon M. Landgreb, le phosphure d'étain obtenu en chauffant le métal avec du phosphore est blanc d'argent, malléable, mais moins que l'étain, à cassure lamelleuse, très fusible, et contient 0,155 de phosphore. — Lorsqu'on chauffe de l'étain avec un mélange phosphurant, à une haute température, on a un culot qui ressemble au métal pur : on ne sait pas s'il contient du phosphore.

*Phosphates.* — Le *phosphate de deutoxide* est blanc, insoluble dans l'eau, et fusible en verre. — On l'obtient en précipitant le perchlorure d'étain par un phosphate alcalin ou en faisant chauffer de l'étain avec de l'acide phosphorique vitreux.

Caractères.

*Arséniures.* — L'étain et l'arsenic se combinent en toutes proportions par *voie sèche.* — Les arséniures sont gris, lamelleux, cassans, moins fusibles que l'étain. — Par le grillage ils exhalent de l'acide arsénieux. — L'acide muriatique concentré les décompose : tout l'étain se dissout; il se dégage un mélange de gaz hydrogène arsénié et de

Digitized by Google

gaz hydrogène pur, et il reste une certaine quantité d'arsenic pur. — Il ne faut que très peu d'arsenic pour altérer la ductilité de l'étain; cependant lorsqu'il n'en contient pas plus de 0,005 l'étain peut être travaillé et servir dans les arts. — L'arséniure qui contient 0,06 d'arsenic cristallise en grandes lames comme le bismuth.

*Arséniates.* — L'*arséniate de deutoxide* est insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide. La dissolution se prend en gelée par l'évaporation.

*Nitrates.* — Le *nitrate de protoxide* se décompose si aisément, qu'il est impossible de l'obtenir à l'état solide; par l'évaporation le protoxide réagit sur l'acide et se dépose à l'état de deutoxide.

Le *nitrate de deutoxide* se décompose totalement à la chaleur de l'ébullition.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés.*

*Chlorures.* — 1° Le *protochlorure* d'étain est blanc grisâtre, éclatant, à cassure résineuse, — fusible au-dessous de la chaleur rouge, — volatil et distillable à une température très peu plus élevée que celle qui est nécessaire pour le fondre; ses vapeurs se condensent en une masse bitumineuse qui devient cassante quand elle est tout-à-fait froide. — Il a l'odeur de l'étain; sa saveur est astringente et styptique. — Chauffé avec un excès de soufre il donne du deutosulfure et du deutochlorure. — Il absorbe le chlore avec chaleur et lumière, et le change en deutochlorure. — La vapeur d'eau le décompose à chaud. Il se dissout dans une petite quantité d'eau, mais ce liquide employé en grande proportion le décompose; il se fait un précipité d'oxichlorure qui contient 1 atome de protoxide et 1 atome de protochlorure, et la liqueur, qui devient fort acide, retient du protochlorure. — Il est soluble sans décomposition dans l'acide muriatique, plus à chaud qu'à froid; en se refroidissant les dissolutions laissent déposer des aiguilles prismatiques blanches qui paraissent être un composé de chlorure et d'eau. — Les dissolutions de protochlorure d'étain sont extrêmement avides d'oxigène; en absorbant

Caractères.

Digitized by Google

ce corps elles se changent en un mélange de deutochlorure et de deutoxide, et ce dernier se précipite quand les liqueurs ne sont pas très acides. — Elles se troublent promptement à l'air et par l'addition de l'acide nitrique. — Elles ramènent au *minimum* d'oxidation les peroxide de fer, de manganèse, etc. — Elles changent en oxide bleu les acides molybdique et tungstique, et en oxide vert l'acide chrômique. — Elles précipitent l'or de ses dissolutions; le précipité est brun, marron, bleu ou vert, selon le degré de concentration de la liqueur; si le protochlorure est mêlé de deutochlorure, le précipité est d'une belle couleur pourpre. — Elles réduisent complètement les acides arsénieux et arsénique, les oxides d'antimoine et de zinc, etc. — Elles absorbent le chlore gazeux et le changent en perchlorure. Elles enlèvent aussi le chlore à un grand nombre de corps, et se changent alors en dissolution de deutochlorure. C'est ainsi qu'elles précipitent du protochlorure de cuivre des dissolutions qui contiennent du deutochlorure de ce métal; qu'elles décomposent les dissolutions de deutochlorure de mercure, et qu'elles en précipitent tout le mercure à l'état métallique si le protochlorure d'étain est employé en excès, ou du protochlorure de mercure dans le cas contraire. — Le protochlorure d'étain se combine avec la plupart des autres chlorures, et entre autres avec ceux des métaux alcalins. — Il est composé de :

Chlorures.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,6242 | — | 100 | $SnCl^2$ |
| Chlore.. | 0,3758 | — | 61 | |

Préparation. On l'obtient soit en distillant de l'amalgame d'étain avec du protochlorure de mercure, soit en chauffant en vase clos, jusqu'à fusion, le chlorure acide cristallisé en aiguilles. — Ce dernier sert dans la teinture. On le prépare en grand en traitant l'étain métallique en grenailles par l'acide muriatique. M. Bérard verse l'acide sur les grenailles, transvase le liquide, laisse les grenailles mouillées exposées pendant quelque temps à l'air, remet l'acide dessus pour dissoudre le protochlorure qui s'est formé, transvase de nouveau, etc.

Caractères. 2° Le *deutochlorure, liqueur fumante de Libavius,*

Digitized by Google

*spiritus Libavii*, est liquide à la température ordinaire, incolore, transparent, très fluide, plus lourd que l'eau, d'une odeur piquante et insupportable, très volatil. Il bout à 120°. Il a la propriété de répandre des fumées blanches dans l'air; ce qui dépend de la grande affinité qu'il a pour l'eau. — Quand on le mêle avec ce liquide il l'absorbe avec avidité et avec bruit : si l'eau est employée dans le rapport de 22 p. pour 7 p. de chlorure, le mélange se prend en masse blanche cristalline, soluble, sans se troubler, dans une plus grande masse de liquide, et soluble également dans l'alcool. — Le deutochlorure dissout l'étain métallique et se change en protochlorure.

Il absorbe l'ammoniaque gazeuse et forme avec cet alcali un ammonio-chlorure qui, selon Davy et M. Persoz, contient 0,209 ou 2 atomes d'ammoniaque, se dissout en partie dans l'eau, et est décomposé par l'ammoniaque, qui précipite tout l'étain à l'état de deutoxide; mais d'après M. H. Rose, il ne contient que 0,117 ou 1 atome d'ammoniaque, et l'ammoniaque ne précipite pas sa dissolution aqueuse. Cet ammonio-chlorure est d'un blanc pur et n'éprouve aucune altération à l'air; il se sublime sans se décomposer et se condense en masse cristalline qui ressemble au perchlorure de mercure. Il donne avec l'eau une liqueur transparente qui laisse déposer une gelée quand on la chauffe ou quand on l'expose au froid. Les dissolutions évaporées dans le vide reproduisent le chlorure ammoniacal sans altération. Ammonio-chlorure.

Le *deutochlorure* d'étain forme avec le chlorure de soufre un composé très volatil, liquide à la température ordinaire, et qui cristallise à un certain degré de froid. Chloro-sulfure

Le *deutochlorure* d'étain anhydre donne un précipité lorsqu'on le mêle avec de l'acide muriatique, mais le deutochlorure cristallin hydreux se dissout dans cet acide sans se décomposer.

Le *deutochlorure* hydreux est décomposé par la chaleur; il se dégage de l'acide hydro-chlorique, qui entraîne une petite quantité de deutochlorure, et l'étain reste à l'état de deutoxide.

Digitized by Google

Composition. Le deutochlorure est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,450 | — | 100 | $Sn\,Cl^4$ |
| Chlore.. | 0,550 | — | 122 | |

Préparation. On le prépare ordinairement en distillant, à une chaleur ménagée, un mélange de 4 p. de sublimé corrosif, et de 1 p. d'étain amalgamé avec environ le tiers de son poids de mercure. — On prépare le deutochlorure hydreux en dissolvant de l'étain dans de l'eau régale et faisant cristalliser.

*Brômures.* — 1° Le *protobrômure* est soluble. — On l'obtient en traitant l'étain par l'acide hydro-brômique.

Caractères. 2° Le *deutobrômure* est solide, blanc, cristallin, très fusible et très volatil. Il ne répand dans l'air que très peu de vapeurs blanches. Il se dissout dans l'eau sans échauffement. L'acide nitrique en dégage le brôme; mais il
Préparation. n'est pas attaqué par l'acide sulfurique. — On l'obtient en traitant l'étain métallique par le brôme.

Caractères. *Iodures.* — Le *deutoiodure* est orange foncé ou couleur de verre d'antimoine; l'eau le décompose en acide hydriodique et deutoxide d'étain. Il se combine avec la
Préparation. potasse. — On le prépare en traitant l'étain par l'iode.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure, carbonates.* — Il paraît que l'étain ne se combine pas avec le *carbone*, et que ses oxides sont des bases trop faibles pour qu'elles puissent se combiner avec l'acide carbonique.

*Oxalate.* — L'*oxalate acide* est soluble dans l'eau et cristallise en prismes transparens, par évaporation lente.

*Acétates.* — L'*acétate de protoxide* cristallise en petites aiguilles.

L'*acétate de deutoxide* se prend en masse gommeuse par l'évaporation. — On obtient ces deux acétates en décomposant les chlorures par l'acétate de plomb.

*Succinate.* — Le *succinate de protoxide* est soluble dans l'eau et cristallise en lames transparentes.

Le *succinate de deutoxide* est insoluble.

Le *tartrate double de protoxide et de potasse* est très

Digitized by Google

soluble et cristallise difficilement. Les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent l'étain.

### ARTICLE VII. — *Alliages.*

*Potassium.* — Selon M. Sérullas, lorsqu'on chauffe fortement de l'étain avec son poids de crème de tartre il se combine avec du potassium; mais il n'en prend qu'une très petite quantité, et ses propriétés sont peu altérées.

*Chrôme.* — En chauffant dans un creuset brasqué, à 150°, de l'*étain* avec de l'oxide de *chrôme* mêlé de la quantité nécessaire de charbon pour le réduire, on obtient des alliages des deux métaux. Préparation.

Celui qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain... | 0,808 | — | $4^{at}$ |
| Chrôme. | 0,192 | — | 1 |

est d'un blanc un peu gris, mou, mais moins que l'étain, demi ductile, mais non susceptible d'être laminé. Sa cassure est grenue, d'un gris de fer. Le culot est rempli de cavités tapissées de cristaux aciculaires très petits, et il est recouvert de cristaux semblables, à sa surface. Caractères.

*Tungstène.* — Les alliages d'*étain* et de *tungstène* s'obtiennent facilement en chauffant de l'étain avec de l'acide tungstique dans des creusets brasqués, à 150°. Les trois alliages suivans ont été préparés de cette manière : Préparation.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Etain..... | 0,88 | — | $12^{at}$ | 0,710 | — | $4^{at}$ | 0,549 | — $2^{at}$ |
| Tungstène. | 0,12 | — | 1 | 0,290 | — | 1 | 0,451 | — 1 |

Ils étaient tous trois d'un blanc aussi pur et aussi brillant que l'étain ; ils se laissaient couper au couteau, et ils étaient si ductiles qu'on a pu sans difficulté les réduire au laminoir en feuilles aussi minces que du papier; seulement les feuilles qui provenaient du troisième alliage étaient dentelées sur les bords, parce que le culot était caverneux, et qu'il n'a pas été possible d'en extraire des morceaux exempts de cavités. — L'acide muriatique sépare l'étain de ces alliages et laisse le tungstène à l'état métallique, et pur. Caractères.

Digitized by Google

Préparation. *Molybdène.* — Les alliages que forme l'*étain* avec le *molybdène* ont absolument les mêmes propriétés que ceux qu'il donne avec le tungstène. Pour les préparer il faut se servir de molybdène métallique ou d'un mélange d'acide molybdique et de charbon, parce que si l'on se contentait de réduire cet acide par cémentation il pourrait s'en volatiliser une partie.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain..... | 0,83 | — | $4^{at}$ |
| Molybdène... | 0,17 | — | 1 |

est aussi blanc, aussi ductile et aussi tenace que l'étain pur, et peut être réduit en feuilles excessivement minces au laminoir. — L'acide muriatique en sépare l'étain et laisse le molybdène à l'état métallique.

*Urane, titane.* — On a tenté sans succès d'allier l'*étain* avec l'*urane* et avec le *titane*.

*Manganèse.* — L'*étain* et le *manganèse* s'allient en toutes proportions. On obtient facilement ces alliages en chauffant dans des creusets brasqués, à 150° p., des mélanges d'étain ou d'oxide d'étain, d'oxide de manganèse, de charbon en quantité nécessaire pour réduire cet oxide, et de borax dans la proportion d'environ 6 pour 100 d'oxide de manganèse. Préparation.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain..... | 0,674 | — | $1^{at}$ |
| Manganèse.... | 0,326 | — | 1 |

est d'un gris de platine, tendre, se laissant couper au couteau, s'aplatissant un peu sous le marteau, mais cassant et même susceptible d'être réduit en poudre. Sa cassure est cendrée, inégale et un peu cristalline.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain..... | 0,826 | — | $3^{at}$ |
| Manganèse.... | 0,174 | — | 1 |

est tendre et se laisse couper au couteau. Il est blanc grisâtre, et il a un grand éclat dans les coupures fraîches. Il s'aplatit un peu sous le marteau, mais en se gerçant

Digitized by Google

et en se réduisant en morceaux. Sa cassure est grenue et matte.

*Fer.* — L'*étain* et le *fer* ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre. Ils s'allient directement ou lorsqu'on chauffe leurs oxides avec du charbon ou avec du flux noir. — Il ne faut qu'une très petite quantité de fer pour diminuer la malléabilité de l'étain, ternir sa couleur blanche, et lui donner de la dureté. La plus petite trace est décelée par l'action que l'étain exerce sur le barreau aimanté. — Lorsqu'on chauffe à une chaleur graduée un alliage de fer et d'étain dans lequel celui-ci domine, il s'en écoule d'abord de l'étain pur, puis de l'étain de plus en plus allié de fer, et il reste un alliage dans lequel le fer domine et qui entre en fusion sans se décomposer. On pratique cette opération en grand pour purifier l'étain ferreux. Préparation. Caractères.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain.. | 0,351 | — | 1$^{at}$ |
| Fer.... | 0,649 | — | 4 |

est d'un gris de fer clair, cristallin, et assez cassant pour qu'on puisse le réduire en poudre impalpable.

L'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Étain... | 0,50 |
| Fer..... | 0,50 |

est fusible à 50° p., d'un blanc grisâtre, très cassant, à cassure grenue.

Lorsqu'on étame des feuilles de fer décapées il se forme un alliage au contact du fer, et la surface extérieure seulement est de l'étain pur.

*Cobalt.* — L'*étain* et le *cobalt* s'allient directement. On peut aussi préparer leur alliage en fondant des mélanges d'oxide d'étain et d'oxide de cobalt avec du flux noir. Préparation.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain.. | 0,80 | — | 2$^{at}$ |
| Cobalt. | 0,20 | — | 1 |

est bien fusible à 60° p., d'un blanc grisâtre, tendre, se laissant couper au couteau; il reçoit l'empreinte du mar- Caractères.

Digitized by

teau, mais il est très cassant, à cassure inégale et cristalline. Il n'est pas du tout magnétique.

Préparation. *Nickel.* — On prépare les alliages d'*étain* et de *nickel* comme les précédens.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain... | 0,923 | — | 6$^{at}$ |
| Nickel... | 0,077 | — | 1 |

Caractères. est cristallin, à très grandes lames entre-croisées en divers sens, et ressemble à une fonte blanche manganésée. Il est d'un blanc un peu grisâtre, très mou; il s'aplatit un peu sous le marteau, mais en se gerçant.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain.... | 0,80 | — | 2$^{at}$ |
| Nickel... | 0,20 | — | 1 |

est d'un gris-blanc, assez tenace, mais cassant, à cassure inégale, cristalline, brillante. Il ne fait aucunement mouvoir le barreau aimanté.

*Cuivre.* (*Voy.* page 424.)

Caractères. *Antimoine.* — Les alliages d'*étain* et d'*antimoine* sont aussi blancs que l'étain, beaucoup plus durs et moins ductiles. Ils deviennent cassans et même pulvérisables lorsque l'antimoine s'y trouve en forte proportion.

L'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Étain..... | 0,80 |
| Antimoine..... | 0,20 |

quoique moins malléable que l'étain pur, l'est assez pour qu'on puisse lui donner toutes sortes de formes. C'est avec cet alliage qu'on fabrique la plupart des ustensiles d'étain.

L'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Étain..... | 0,75 |
| Antimoine..... | 0,25 |

est beaucoup moins malléable que le précédent. Sa p. s. est de 7,059.

L'alliage qui contient :

| | |
|---|---|
| Étain..... | 0,50 |
| Antimoine..... | 0,50 |

Digitized by Google

est dur et très aigre ; on peut le réduire en poudre. Sa p. s. est de 6,803.

L'addition d'un peu de plomb augmente beaucoup la fragilité des alliages d'étain et d'antimoine.

L'acide nitrique oxide ces alliages sans rien dissoudre ; La matière oxidée est soluble dans l'acide muriatique concentré. L'eau précipite de cette dissolution de l'antimonite d'étain ; et si l'antimoine entre pour un tiers au moins dans l'alliage, il ne reste pas d'étain dans la liqueur. — L'acide muriatique les attaque, mais avec difficulté, lorsqu'ils renferment beaucoup d'antimoine, et dissout une certaine quantité de ce dernier métal en même temps que l'étain et tandis que le résidu antimonial retient de l'étain ; cependant, selon M. Chaudet, quand l'antimoine ne se trouve dans l'alliage que dans la proportion de 0,04 à 0,05 au plus, l'acide muriatique dissout facilement tout l'étain sans dissoudre une quantité notable d'antimoine.

*Zinc.* — M. Ed. Kœchlin a fait sur les alliages d'*étain* et de *zinc* des expériences d'où il résulte que ces alliages sont ductiles, pourvu toutefois que le zinc soit bien pur et surtout exempt de fer ; et que celui qui est composé de parties égales d'étain et de zinc est presque aussi tenace que le laiton, et résiste au moins aussi bien au frottement : cet alliage fond à la température de 460 à 500°. — L'alliage composé de 1 d'étain et 3 de zinc fond de 250 à 300°. — L'alliage composé de 1 d'étain et de 2 de zinc fond de 300 à 360. — Enfin, l'allliage composé de 3 d'étain et 2 de zinc fond de 250 à 350°. Caractères.

L'alliage d'*étain* et *de zinc* composé de

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Étain.... | 0,37 | — | 1 at | environ |
| Zinc..... | 0,63 | — | 3 | |

a une couleur intermédiaire entre le blanc de l'étain et le gris-bleu du zinc. Il est demi ductile, à cassure cristalline très éclatante. Il s'aplatit sous le marteau sans se gercer, et peut être réduit en feuilles très minces, au laminoir ; mais ces feuilles sont raides et se brisent quand on les plie deux ou trois fois sur elles-mêmes. A la température de 150° le zinc s'en sépare à peu près en totalité.

Digitized by Google

*Mercure.* — L'*étain* et le *mercure* se combinent à chaud en toutes proportions et s'amalgament même à froid. La surface métallique réfléchissante des glaces est un amalgame d'étain dans lequel le mercure domine, et qui est fixé au verre par adhérence. — L'alliage qui renferme un quart de son poids d'étain cristallise en lames grises éclatantes ou en cubes.

Caractères. *Plomb.* — Il y a toujours légère dilatation dans l'acte de la combinaison de l'étain et du plomb. Les alliages composés de ces deux métaux sont plus durs et beaucoup moins blancs que l'étain, lors même qu'ils ne contiennent que peu de plomb. — Ceux qui renferment beaucoup de plomb ne sont que demi ductiles ou même cassans, à cassure grenue; mais parmi ceux dans lesquels l'étain domine, il y en a qui sont plus tenaces que ce métal pur. — L'alliage qui possède le *maximum* de ténacité et de dureté est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain... | 0,75 | environ | $5^{at}$ |
| Plomb.. | 0,25 | environ | 1 |

Sa p. s. est de 7,994.

Fusibilité. Les alliages d'étain et de plomb sont tous plus fusibles que le plomb, et il y en a qui sont même plus fusibles que l'étain. La soudure des plombiers, qui est composée de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Étain... | 0,33 | environ | $1^{at}$ |
| Plomb.. | 0,67 | environ | 1 |

est dans ce cas. Sa p. s. est de 9,5535.

Grillage. Lorsqu'on expose à l'air des alliages de plomb et d'étain en fusion, ils s'oxident très rapidement. Quand les deux métaux sont unis entre eux dans la proportion d'environ 2 à 1, comme dans la soudure, ils s'oxident simultanément et produisent alors ce qu'on appelle la *potée d'étain*, dont on se sert pour polir le verre, etc.; mais quand l'alliage contient beaucoup plus de plomb que d'étain, il arrive un moment où tout l'étain est scorifié, et où tout le plomb qui reste se trouve pur.

Acides faibles. L'étain garantit le plomb de l'oxidation par l'eau et les acides faibles. M. Vauquelin a reconnu que l'alliage qui

Digitized by Google

ne contient que 0,17 à 0,18 de ce métal n'est pas sensiblement attaqué par le vin et le vinaigre, ni même par les huiles, et qu'on peut s'en servir sans danger pour faire des vases à mesurer les liquides.

Trois alliages d'étain et de plomb, pris dans le commerce, ont été trouvés composés comme il suit :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Étain..... | 0,820 | — | 0,820 | — | 0,790 |
| Plomb.... | 0,145 | — | 0,160 | — | 0,190 |
| Cuivre.... | 0,025 | — | 0,015 | — | 0,015 |
| | 0,990 | | 0,995 | | 0,995 |

L'acide nitrique agit vivement sur les alliages de plomb et d'étain : cet acide dissout le premier métal et peroxide le second. — L'acide muriatique dissout les deux métaux contenus dans l'alliage, lorsque l'étain y domine. Acides forts.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Les seules espèces minérales que constitue l'*étain* sont l'*oxide* et le *sulfure ;* encore le sulfure est-il extrêmement rare, et doit-il plutôt être placé avec les minéraux de cuivre. (*Voyez* page 436.) Nous n'avons donc à nous occuper ici que de l'oxide.

On trouve l'oxide d'étain en filons, en amas, et le plus souvent en veinules très disséminées, dans les terrains anciens. On le rencontre souvent aussi en galets dans les alluvions qui proviennent des détritus de ces terrains. Enfin il paraît qu'il se présente quelquefois en veines dans le porphyre du grès rouge. Il est presque toujours accompagné de wolfram, de molybdène sulfuré et de pyrites arsenicales. — Les gîtes d'étain exploitables ne sont pas en grand nombre. Les principaux se trouvent aux Indes, au Chily, au Mexique, dans le Cornouailles, en Espagne, en Saxe et en Bohème. On a découvert récemment deux gîtes d'étain en France, l'un à Piriac, département de la Seine-Inférieure, et l'autre à Vaulry, département de la Haute-Vienne ; mais ces gîtes n'ont aucune importance. Gisements. Localités.

Digitized by Google

Les minéraux de tantale, de titane, d'urane et de zinc, contiennent fréquemment de très petites quantités d'oxide d'étain comme principe accidentel.

Caractères. L'*oxide d'étain* est le plus ordinairement d'un brun rougeâtre pâle ; mais quelquefois il est d'un brun très foncé et même noir, gris jaunâtre, vert ou verdâtre, ou même presque incolore ; tantôt transparent, tantôt translucide, et le plus souvent opaque. Il est dur et aigre ; sa cassure est imparfaitement conchoïde. Sa poussière est blanche ou grisâtre. — Sa p. s. est de 6,519 à 6,700, ou 6,96. — Il cristallise en prismes droits carrés dans lesquels la hauteur est aux côtés de la base à peu près : : 43 : 32. Ses cristaux sont souvent hémitropes. — L'oxide d'étain est isomorphe avec l'oxide de titane, et il a absolument le même aspect. Il a aussi quelque ressemblance par ses caractères avec le grenat et avec l'idocrase ; mais il est très facile de le distinguer de ces substances. — Au chalumeau il est infusible sans addition ; sur le charbon, lorsqu'il est pur, il se réduit complètement sans addition, à l'aide d'un feu vif et soutenu ; l'addition de la soude rend la réduction très facile ; mais quand il contient de l'acide de tantale il ne se réduit pas complètement sans addition, et la réduction ne se fait que difficilement, même avec la soude : elle a lieu très rapidement dans tous les cas quand on ajoute un peu de borax à la soude. Avec le borax l'oxide d'étain fond très difficilement, et donne un verre transparent qui se conserve tel pendant le refroidissement ; le verre saturé d'oxide étant chauffé au rouge naissant, après qu'il a été complètement refroidi, devient opaque et subit une sorte de cristallisation confuse ; il ne change pas de couleur au feu de réduction. Lorsque l'oxide d'étain contient de l'oxide de tantale, le verre transparent qu'il donne avec le borax a la propriété de devenir opaque au flamber et même par le simple refroidissement. Avec le sel de phosphore l'oxide d'étain fond difficilement et donne un verre transparent et incolore : si l'on y ajoute de l'oxide de fer, cet oxide perd sa propriété de colorer le verre ; l'arsenic rend celui-ci opa-

Digitized by Google

que. Avec la soude, sur le platine, l'oxide d'étain donne une masse boursouflée infusible et qui ne peut pas se dissoudre dans un excès de soude. — L'oxide d'étain est inattaquable par les acides les plus forts.

Il est très rare que l'oxide d'étain natif soit pur; il contient presque toujours une certaine quantité d'oxide de fer en mélange intime, et quelquefois aussi de l'oxide de manganèse et de l'oxide de tantale, ainsi qu'on peut le voir par les analyses qui suivent.

| | Alternon. (1) | Guanaxuato. (2) | Erzgebirge. (3) | Piriac. (4) | Finbo. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Deutoxide d'étain. . . . . | 0,988 | 0,950 | 0,800 | 0,894 | 0,936 |
| Peroxide de fer. . . . . | 0,004 | 0,050 | 0,130 | 0,046 | 0,014 |
| Oxide de manganèse. . . . | ..... | ..... | ..... | trace. | 0,008 |
| —— de tantale. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,024 |
| Quarz mélangé. . . . . | 0,008 | ..... | 0,070 | 0,036 | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,976 | 0,982 |

(1) *Oxide d'étain d'Alternon.* (Klaproth.)

(2) *Oxide d'étain de Guanaxuato.* (Descostils.)

(3) *Minerai d'étain de l'Erzgebirge.* (Lampadius.)

(4) *Minerai d'étain de Piriac* (Loire-Inférieure); amorphe, d'un brun clair. Sa p. s. est de 6,70. Il est accompagné de fer titané, de fer chrômé, de quarz, de corindon de diverses couleurs, d'essonite, de topazes et de quelques paillettes d'or.

(5) *Oxide d'étain de Finbo* en Suède. (M. Berzelius.)

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les produits d'arts relatifs à l'étain, dont nous nous occuperons, sont, 1°. les différens *étains du commerce*, 2°. les *minerais* prêts à être fondus, 3°. les *alliages ferreux* obtenus dans les usines où l'on traite les minerais, 4°. les *scories* qui proviennent du traitement de ces minerais, soit au four à réverbère, soit au fourneau à manche.



Digitized by Google

Composition. 1°. *Étains du commerce.* — Les étains de Banca et de Malaca et l'étain anglais en larmes (*grain-tin*) sont parfaitement purs. Les étains communs contiennent une certaine quantité de cuivre et de plomb, et presque toujours une trace d'arsenic.

On a trouvé dans deux étains d'Angleterre, l'un ordinaire, mais de bonne qualité, et l'autre plus commun, et dans un étain de dernière qualité,

| | Ordinaire. | | Commun. | | Mauvais. |
|---|---|---|---|---|---|
| Étain... | 0,9976 | — | 0,9864 | — | 0,9500 |
| Cuivre... | 0,0024 | — | 0,0116 | — | 0,0300 |
| Plomb... | ..... | — | 0,0020 | — | 0,0150 |
| Fer..... | trace | — | trace | — | ..... |
| | 1,0000 | | 1,0000 | | 0,9950 |

2°. *Alliages ferreux.* — Lorsqu'on fond les minerais d'étain soit au four à réverbère, soit au fourneau à manche, il en résulte de l'étain ferreux et des scories qui contiennent beaucoup d'oxide de fer et une certaine quantité d'oxide d'étain. Ces scories, quand elles sont riches, sont refondues, et produisent encore de l'étain ferreux. On soumet l'étain ferreux à la liquation, et l'on en obtient de l'étain à peu près pur qui s'écoule d'abord, puis de l'étain peu allié, et il reste sur la sole du fourneau un alliage dans lequel le fer se trouve en grande quantité.

Voici le résultat de l'analyse de divers produits obtenus avec le minerai de Piriac et avec les minerais d'Altenberg et du Cornouailles.

| | Piriac. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| Etain. . . . . | 0,995 | 0,730 | 0,970 | 0,950 | 0,825 |
| Fer. . . . . | trace. | 0,145 | 0,028 | 0,012 | 0,165 |
| Plomb. . . . . | 0,002 | 0,099 | ..... | 0,030 | 0,005 |
| | 0,997 | 0,974 | 0,998 | 0,992 | 0,995 |

Digitized by Google

| | Piriac. (6) | Altenberg. (7) | Altenberg. (8) | Cornouailles. (9) | |
|---|---|---|---|---|---|
| Etain. . . . . | 0,390 | 0,694 | 0,314 | 0,362 | |
| Fer. . . . . | 0,536 | 0,253 | 0,626 | 0,556 | |
| Arsenic . . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,006 | |
| Cobalt. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,040 | |
| Tungstène.. . . . . | ..... | 0,010 | 0,016 | trace. | |
| Charbon et scories. . . . . | 0,074 | 0,043 | 0,024 | ..... | |
| | 1,000 | 1,000 | 0,980 | 0,964 | |

(1) (2) (3) (4) (5) (6) Différens *étains* résultant du traitement du minerai de Piriac au four à réverbère. — (1) *Étain* le plus pur, produit au commencement de la liquation; d'un beau blanc et très malléable. — (2) *Étain* provenant de la fin de la liquation, et qu'on n'a pu faire écouler qu'en augmentant beaucoup la chaleur; d'un blanc grisâtre, très dur, susceptible d'être laminé, mais peu flexible, et se gerçant facilement; très magnétique. — (3) *Étain* provenant de la fusion au fourneau à manche des scories du four à réverbère; très magnétique. — (4) *Étain* provenant de la fusion au fourneau à manche des résidus de la liquation; gris, dur et peu flexible; très magnétique. — (5) *Alliage* qui reste sur la sole du four à réverbère après la liquation. Il contient à peu près 2 atomes d'étain pour 1 atome de fer. On voit par ces résultats que presque tout le plomb que renferme l'alliage primitif s'écoule à la fin de la liquation. Le plomb qui se trouvait dans les minerais de Piriac provenait des balles lancées par les chasseurs d'oiseaux de mer, et que les vagues avaient accumulées sur le rivage avec le sable riche. — (6) *Alliage ferreux* qui surnage le bain d'étain qu'on obtient en fondant au fourneau à manche les scories du four à réverbère.

(7) *Étain qui reste sur la sole du fourneau de liquation à Altenberg.* Il est scoriforme, noirâtre et oxidé à la surface, mais d'un blanc pur à l'intérieur.

(8) *Loups qu'on trouve autour du bassin de réception intérieur des fourneaux à manche d'Altenberg*

en Saxe, après chaque fondage. Ils ont l'aspect d'une fonte grise, et ils sont si fragiles qu'on peut les réduire en poudre impalpable.

(9) *Résidu de la liquation de l'étain brut à St-Austle* (Cornouailles); d'un gris métallique semblable à de la fonte blanche, très cassant, susceptible d'être porphyrisé. Lorsqu'on le traite par l'acide muriatique l'hydrogène qu'il dégage répand une odeur qui annonce la présence de l'arsenic, et il reste une substance noire pulvérulente qui est de l'arséniure de fer contenant un peu de tungstène. La perte porte sur l'arsenic.

Préparation. 3°. *Minerais.* — Les *minerais d'étain* sont bocardés et soumis au lavage avant d'être fondus. Comme l'oxide d'étain a une très grande densité, il ne s'en perd presque pas dans cette opération. Les expériences faites à Piriac ont prouvé que les sables que l'eau entraîne dans le lavage ne contiennent que 0,01 à 0,02 d'étain.

On lave les minerais d'étain soit immédiatement, soit après leur avoir fait subir un grillage. On grille les minerais qui contiennent des pyrites arsenicales cuivreuses, etc. Cette opération a pour objet de décomposer ces pyrites, et de les transformer en oxides friables et légers que le lavage sépare ensuite très facilement, tandis qu'il ne pourrait enlever qu'incomplètement les pyrites crues, et non sans qu'il en résultât une perte considérable d'oxide d'étain. Le sulfure de molybdène est décomposé par le grillage, comme les pyrites, et se transforme en acide molybdique que l'eau doit entraîner en totalité; mais le wolfram n'est point altéré; et comme il est fort lourd, il reste tout entier dans le schlich lavé : aussi trouve-t-on presque toujours beaucoup de tungstène dans différens produits qui résultent du traitement des minerais d'étain.

Il n'a pas été fait d'analyses complètes de minerais d'étain préparés pour la fonte. On sait seulement, d'après
Richesse. M. Manès, que la richesse des schlichs traités en Saxe et en Bohême varie de 0,40 à 0,64; et d'après MM. Dufrénoy et de Beaumont, que les minerais de Cornouailles

Digitized by Google

contiennent de 0,50 à 0,75 d'étain. Les minerais de Piriac qui ont été fondus à Poulaouen en donnaient à l'essai de 0,48 à 0,75.

4°. *Scories.* — Lorsqu'on fond les minerais d'étain, soit au four à réverbère, soit au fourneau à manche, il en résulte des scories qui retiennent beaucoup d'étain, on les repasse une ou deux fois dans les mêmes fourneaux ou dans des fourneaux à manche appropriés à cet usage, pour en extraire encore une certaine quantité de métal. Celles que l'on rejette ne sont pas stériles; mais on n'en tire aucun parti, parce que jusqu'à présent on n'a pu en extraire que de l'étain tellement ferreux, qu'il n'est propre à aucun usage. Nous verrons cependant qu'il serait possible d'en retirer une certaine quantité d'étain presque pur.

Il n'a été fait qu'un petit nombre d'analyses de scories dont voici le résultat. Composition.

| | Poulaouen. | | | Cornouailles. | Altenberg. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Silice | 0,413 | 0,400 | 0,480 | 0,344 | 0,160 | 0,275 |
| Protoxide d'étain | 0,090 | 0,084 | 0,020 | 0,274 | 0,320 | 0,063 |
| —— de fer | 0,205 | 0,263 | 0,062 | 0,176 | 0,415 | 0,482 |
| —— de manganèse | 0,114 | 0,111 | 0,162 | 0,036 | 0,017 | 0,015 |
| Oxide de tungstène | ..... | ..... | ..... | 0,020 | 0,010 | 0,030 |
| Chaux | 0,039 | 0,036 | 0 032 | 0,012 | 0,037 | 0,034 |
| Magnésie | 0,008 | 0,010 | 0 010 | 0,024 | 0,017 | 0,016 |
| Alumine | 0,128 | 0,096 | 0,224 | 0,100 | 0,024 | 0,085 |
| | 0,997 | 1,000 | 0,990 | 0,986 | 1,000 | 1,000 |
| Produit de l'essai | 0,210 | 0,230 | 0,050 | 0,414 | 0,572 | 0,375 |

(1) (2) (3) *Scories provenant du traitement des minerais de Piriac à Poulaouen.* — (1) *Scories résultant de la fusion des minerais riches au four à réverbère;* bien fondues, très boursouflées, d'un noir un peu métalloïde, très magnétiques. — (2) *Scories résultant de la fusion des sables pauvres au four à réverbère;* semblables aux pré-

Digitized by Google

cédentes. — (3) *Scories résultant de la fusion au fourneau à manche des scories* (1) *et* (2). Elles sont vitreuses, d'un noir métalloïde, transparentes dans les éclats même.

(4) *Scories provenant de la fusion du minerai d'étain au fourneau à manche à St-Austle* en Cornouailles; boursouflées, d'un noir grisâtre. Quand on traite les minerais au fourneau à réverbère il reste sur la sole une petite quantité de scories qui sont compactes, à cassure unie, raboteuse ou légèrement cristalline, et d'un noir brunâtre un peu métalloïde. Les plus riches donnent à l'essai 0,45 d'alliage de fer et d'étain, et les plus pauvres 0,31. Un de ces alliages a été trouvé composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Fer..... | 0,50 | 1,000 |
| Étain..... | 0,42 | |
| Tungstène, etc. | 0,08 | |

(5) (6) *Scories provenant du traitement des minerais d'étain au fourneau à manche à Altenberg* en Saxe. — (5) *Scories résultant de la fusion des minerais au fourneau à manche élevé*, dit *haut-fourneau*; noires, magnétiques, semblables à des scories de forge. Elles sont mélangées d'une multitude de grenailles d'étain. — (6) *Scories résultant de la fusion au petit fourneau à manche*, dit *bas-fourneau, des scories précédentes mélangées avec les loups*; d'un brun foncé, parsemées de très petites grenailles d'étain : on les rejette après qu'on en a séparé ces grenailles par le lavage. Dans l'échantillon qui a été analysé il est resté 0,04 de ces grenailles sur le tamis. Les culots que toutes les scories d'étain donnent à l'essai sont des alliages d'étain et de fer qui presque toujours contiennent aussi du tungstène. Ces alliages sont d'un blanc grisâtre, cristallins, magnétiques et très cassans. (*Voy.* page 557.)

Remarques sur le traitement des minerais.

Le traitement des minerais d'étain présente quelques difficultés. Ces minerais sont essentiellement composés d'oxide d'étain, d'oxide de fer et de silice. L'étain et le fer ont beaucoup de tendance à s'allier; mais comme leurs oxides ne sont pas tout-à-fait aussi facilement réductibles l'un que l'autre, on parvient à les séparer, du

Digitized by Google

moins en grande partie, en tenant le minerai au contact du charbon, à une certaine température, pendant un temps suffisant seulement pour qu'une grande portion de l'étain se désoxide. Ces scories sont des silicates de protoxide de fer et de protoxide d'étain dans lesquels le fer domine : en les faisant repasser dans le même fourneau qui a servi à fondre le minerai, mais à une température un peu plus élevée, on leur donne plus de liquidité, et l'étain en grenailles qu'ils contenaient s'en sépare. Pour retirer ensuite une nouvelle dose d'étain des nouvelles scories, on les refond lentement dans un petit fourneau, par conséquent à une température plus base que le minerai : par l'effet de leur long contact avec le charbon une certaine quantité d'oxide d'étain se réduit : la plus grande partie de l'oxide de fer est retenue dans la scorie par son affinité pour la silice; mais il s'en réduit aussi une portion notable; en sorte que la matière métallique qu'on obtient est toujours un alliage. Si l'on chauffait plus fortement on aurait une plus grande quantité d'alliage; mais cet alliage contiendrait une proportion beaucoup plus considérable de fer, et il pourrait même arriver qu'on ne pût en extraire que fort peu d'étain par la liquation. Les dernières scories contiennent encore beaucoup d'oxide d'étain; mais on ne peut pas en tirer parti par les moyens ordinaires, parce que l'oxide de fer y étant devenu très prédominant, il s'en réduirait une proportion plus grande que d'oxide d'étain, et qu'on ne saurait que faire des alliages qu'on obtiendrait. Si ces alliages deviennent un jour de quelque utilité, on tirera facilement parti des scories, qui sont actuellement rejetées en les fondant avec de la castine, dans des hauts-fourneaux, de la même manière que des minerais de fer.

On voit que ce n'est pas, comme on aurait pu le croire, par une élévation successive de la température qu'on parvient à extraire la plus grande proportion possible d'étain des scories; mais que celles-ci, chauffées au milieu du charbon, à une chaleur à peu près constante, abandonnent à chaque instant une portion des

Digitized by Google

oxides qu'elles contiennent : elles changent donc ainsi à chaque instant de composition; de sorte que ce n'est que par hasard quand leurs élémens s'y trouvent dans un rapport atomique.

Tungstène. Le tungstène, amené à l'état de protoxide par l'acte de la fusion, reste dans les scories, combiné avec la silice, etc. Il se comporte comme l'oxide de fer, et il paraît être un peu moins réductible que cet oxide.

Charbon. Lorsqu'on chauffe les scories rejetées, avec une quantité de charbon insuffisante pour les réduire complètement, on obtient un alliage qui contient beaucoup de fer et de tungstène, et de l'étain, mais duquel on ne peut pas séparer la plus petite quantité de ce métal par liquation.

Fer. Mais nous avons constaté par expérience que le fer a la propriété de séparer des scories une proportion assez considérable d'étain absolument pur. Les scories qui proviennent des fours à réverbère, en Cornouailles, et qui sont rejetées parce qu'elles sont sulfureuses et ne contiennent que 0,13 d'oxide d'étain, chauffées avec un dixième de leur poids de petits fils de fer donnent 0,07 d'étain pur, et une nouvelle scorie bien fusible d'un rouge-brun. Il est probable qu'on pourrait employer ce moyen en grand en opérant au four à réverbère, et qu'il serait avantageux, surtout si l'on pouvait, comme cela est probable, substituer la fonte ou l'alliage stannifère ferreux au fer malléable.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Les matières stannifères qu'on peut avoir à essayer par la *voie sèche* renferment toutes l'étain à l'état d'oxide : ce sont les minerais crus ou prêts à fondre et les scories de toutes sortes. Mais nous croyons à propos de faire connaître en outre les moyens d'essayer et d'analyser les alliages les plus communs.

#### ARTICLE PREMIER. — *Matières oxidées.*

Quoique l'oxide d'étain soit complètement réductible par le charbon à la chaleur blanche, il a une telle af-

Digitized by Google

finité pour la silice, que lorsqu'il est en présence de cette substance on ne peut le réduire, du moins en totalité, qu'à la plus haute température des fourneaux à vent : de là la nécessité de faire tous les essais d'étain, comme les essais de fer, à la chaleur d'environ 150°.

*Basse température.*—Lorsqu'on chauffe une matière stannifère avec un flux réductif, à la température de 50 à 60° p., on en retire une certaine quantité d'étain si la matière est riche; mais il en reste dans les scories une proportion d'autant plus grande que la matière est plus pauvre, et qu'on emploie plus de flux; en sorte qu'il pourrait arriver que des minerais qui seraient assez riches pour être traités en grand avec bénéfice ne donnassent point d'étain en petit si l'on en faisait l'essai de cette manière. C'était cependant le procédé qu'employaient la plupart des anciens docimasistes : Schlutter fondait à la température d'un essai de plomb avec 6 p. de flux cru ou 4 p. de flux noir et $\frac{1}{6}$ p. de résine; Crammer se servait du flux noir; Bergmann employoit 2 p. de tartre, 1 p. de flux noir et $\frac{1}{8}$ p. de résine; d'autres mêlaient 2 p. de flux noir avec $\frac{1}{8}$ p. de borax et $\frac{1}{12}$ p. de résine, ou 1 p. de borax à 1 p. de poix. Flux.

Nous avons fait à ce sujet quelques expériences précises dont nous allons faire connaître les résultats.

L'oxide d'étain pur donne 0,72 de métal avec 4 p. de flux noir ordinaire dans un creuset nu, et 0,76 avec $\frac{1}{2}$ p. de carbonate de soude dans un creuset brasqué. On obtient moins dans les creusets nus que dans les creusets brasqués, probablement parce que l'alcali du flux attaquant l'argile du creuset, il se forme un silicate qui retient en combinaison une certaine quantité d'oxide d'étain. Oxide pur.

Un minerai contenant 0,70 d'étain métallique en a donné 0,62 avec $\frac{1}{4}$ p. de carbonate de soude dans un creuset brasqué, 0,51 avec $\frac{1}{8}$ p. de borax vitreux également dans un creuset brasqué, 0,57 avec 4 à 8 p. de flux noir, 0,60 avec 3 p. de tartre ou $\frac{1}{8}$ p. de carbonate de soude et $\frac{1}{6}$ de charbon dans un creuset nu. Il y a, comme on voit, avantage à employer un excès de Minerai riche.

Digitized by Google

charbon, et au contraire la moindre proportion possible de fondant.

Influence de la silice.

Les mélanges suivans du même minerai, et de quarz en poudre,

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Minerai.. | 10 | — 10 | — 10 | — 10 | — 10 |
| Quarz... | 2,5 | — 6,6 | — 10 | — 15 | — 30 |

chauffés avec quatre fois leur poids de flux noir, ont produit : — le premier 0,52 d'étain, — le second 0,43, — le troisième 0,28, — le quatrième 0,10, — et le cinquième n'a rien donné. Les scories devaient retenir de un quarantième à un seizième d'oxide d'étain, et d'autant plus qu'elles étaient plus siliceuses.

Les scories qui proviennent du traitement métallurgique des minerais ne produisent rien non plus avec le flux noir. Il suit de là que ce mode d'essai est tout-à-fait défectueux et qu'il ne faut jamais l'employer lorsqu'on veut doser l'étain ; mais il peut servir utilement quand on se propose seulement d'extraire d'un minerai la plus grande proportion d'étain pur. Si l'on opère sur une grande quantité, voici comment on doit procéder. On réduit le minerai en poudre fine, on le mêle avec environ un dixième de son poids de charbon, et on le chauffe pendant une heure ou deux, dans un creuset brasqué, à une forte chaleur blanche ; il se change en une masse métallique grenue et sablonneuse. On broie cette masse, et on la fond dans un creuset nu avec moitié de son poids de carbonate de soude ou de potasse. On obtient ainsi un culot d'étain pur, et les métaux étrangers, tels que le fer, le tungstène, etc., restent dans les scories avec une certaine quantité d'oxide d'étain. Un minerai contenant 0,70 de ce métal en a facilement donné 0,55 par ce moyen.

Extraction d'étain pur.

Creuset de charbon.

*Haute température.* — Crammer et après lui Klaproth ont essayé des minerais d'étain à une haute température ; mais la manière dont ils faisaient ces essais est longue et embarrassante. Ils creusaient dans deux morceaux de charbon de tilleul ou de coudrier, et qui pouvaient s'appliquer exactement l'un contre l'autre, une cavité ayant la forme de la moitié du vide d'un creuset. Ils réunissaient ces deux mor-

Digitized by Google

ceaux, et ils les liaient ensemble au moyen d'un fil de fer; ils plaçaient dans la cavité le minerai à essayer réduit en poudre, et mêlé avec de la résine. Ils bouchaient l'ouverture avec un morceau de charbon, et ils plaçaient le tout dans un creuset de terre, etc. Les creusets brasqués ordinaires sont préférables, à tous égards, aux creusets façonnés, ainsi qu'il vient d'être dit, avec des morceaux de charbon.

Avant de soumettre un minerai d'étain à l'essai l'on est dans l'usage de lui faire subir une préparation mécanique comme on le fait en grand. La plupart des docimasistes prescrivent de le griller en y ajoutant le cinquième de son poids de charbon et de le laver ensuite par décantation, en l'agitant dans un vase haut et étroit, tel qu'une éprouvette, décantant l'eau après quelques instans de repos, et réitérant cette manœuvre jusqu'à ce que le liquide cesse de se troubler. Cette opération a pour objet de séparer les matières pyriteuses qui s'uniraient à l'étain pendant la fonte, en augmenteraient le poids et en altéreraient la qualité; mais on peut atteindre le même but d'une manière à la fois plus simple, plus expéditive et beaucoup plus exacte. En effet toutes les matières pyriteuses et arsenicales étant aisément solubles dans l'eau régale, il suffit pour s'en débarrasser de faire bouillir le minerai, réduit en poudre, avec un petit excès de cet acide pendant quelques instans, d'étendre d'eau, de jeter le résidu sur un filtre, et de le laver exactement. On fait ensuite sécher ce filtre, on en détache la matière, on brûle le papier, et l'on calcine le tout pour expulser une petite quantité de soufre devenue libre par l'action de l'eau régale dont il peut être mélangé. Par ce moyen le minerai se trouve complètement purifié, sans qu'il ait pu se perdre la plus petite trace d'étain; tandis que quand on emploie le lavage il est presque impossible d'éviter que quelques particules fines d'oxide d'étain ne soient entraînées avec les matières légères que l'eau retient en suspension.

Préparation mécanique.

Eau régale.

Quand le minerai a été préparé soit par le grillage

Fusion.

Digitized by Google

et le lavage, soit par l'ébullition avec l'eau régale, on le fond dans un creuset brasqué, avec addition d'un flux convenable, à la température de 150°, absolument comme une matière ferrugineuse. Le choix du flux dépend de la nature des gangues. Il en est deux cependant qui peuvent servir dans tous les cas : ce sont le borax et le carbonate de soude employés dans la proportion de 0,30 à 0,40 tout au plus. On conçoit pourquoi l'on peut employer le borax dans tous les cas, puisqu'on sait que ce sel a la faculté de faire fondre les matières terreuses de toute nature. Quant au carbonate de soude, quoiqu'il n'ait pas la même propriété, il peut toujours servir de fondant pour les minerais d'étain, parce que la gangue de ces minerais est toujours très siliceuse.

Flux alcalin.

Mais ces deux flux, étant volatils, ont l'inconvénient de ne pas permettre de vérifier l'exactitude des essais, et par conséquent d'obliger à les faire en double, afin qu'on puisse contrôler l'un par l'autre. Lorsqu'on tient à une grande précision il vaut donc mieux employer des fondans fixes comme pour les essais de fer. Ces fondans peuvent être, 1°. les verres terreux très calcaires, 2°. le carbonate de chaux, et 3°. un mélange de carbonate de chaux et de dolomie, selon les circonstances. Quant à la meilleure proportion à employer pour chacun de ces fondans, on n'a pas pour la déterminer les mêmes moyens que pour les minerais de fer, puisque l'oxide d'étain est, ainsi que ses gangues, inattaquable par les acides; on ne peut donc l'apprécier que par approximation, d'après la p. s., et l'examen du minerai avec une forte loupe pour reconnaître la nature et l'abondance des substances pierreuses dont il est mélangé; et enfin en faisant un essai préliminaire avec du borax. Quelques schlichs d'étain, tels que ceux qu'on a recueillis à Piriac, fondent sans addition, parce qu'ils renferment des pierres qui contiennent de la chaux et du manganèse.

Flux terreux.

Scories.

Les scories qui proviennent du traitement des minerais soit au four à réverbère, soit au fourneau à manche, fondent presque toutes aussi sans addition; mais

Expériences.

Digitized by Google

alors elles retiennent une assez grande proportion de fer et peut-être de l'oxide d'étain. Pour doser exactement les métaux qu'elles contiennent il faut y ajouter de 0,15 à 0,30 de leur poids de carbonate de chaux, selon qu'elles sont riches ou pauvres.

10g scories, n° 1 ..... 10g,00 N° 1.

fondus sans addition, donnent :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alliage..... | 1g,54 | Total.. | 9,36 |
| Scorie..... | 7,82 | | |
| | | Oxigène. | 0,64 |

L'alliage est cassant, et contient les deux tiers de son poids de fer. La scorie est vitreuse et d'un vert-bouteille.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g même scorie..... | | | 10g,00 |
| 2 carbonate de chaux = chaux..... | | | 1,12 |
| | | | 11,12 |
| donnent..... Alliage..... | 2g,10 | Total.. | 10,32 |
| Scorie..... | 8,22 | | |
| | | Oxigène. | 0,80 |

L'alliage est cassant, etc. La scorie est vitreuse et d'un vert pâle.

Les scories n° 3, essayées sans addition, donnent 0,05 d'alliage en grenailles et une scorie vitreuse, transparente, d'un vert pâle. N° 3.

10g scories, n° 5 ..... 10g00 N° 5.

fondus sans addition, donnent :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alliage. ... | 5g,72 | Total.. | 8g,58 |
| Scorie..... | 2,86 | | |
| | | Oxigène. | 1,42 |

L'alliage est gris-blanc, grenu, très cassant, et contient parties égales de fer et d'étain, et du tungstène. La scorie est vitreuse et brune.

10g de la scorie, n° 6..... 10g00 N° 6.

fondus sans addition, ont donné :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alliage..... | 3g,75 | Total.. | 8g,87 |
| Scorie..... | 5,12 | | |
| | | Oxigène. | 1,13 |

Digitized by Google

L'alliage est très cassant, et contient 0,15 d'étain et 0,09 de tungstène. La scorie est vitreuse, d'un vert-bouteille, et retient 0,15 d'oxide de fer.

Grenailles. Outre le culot métallique qu'on obtient dans un essai, il y a toujours une certaine quantité de grenailles à la surface de la scorie. Pour les recueillir on pile et l'on passe la poussière au tamis de soie : si le métal est malléable il reste en petites lames sur le tamis; s'il est cassant il passe à travers avec la poussière de la scorie, mais dans ce cas, quand il est magnétique, ce qui arrive assez souvent, on l'enlève à l'aide du barreau aimanté, et quand on ne peut employer ce moyen on lave avec grande précaution à l'augette à main, sous le courant d'un très mince filet d'eau.

Produit utile des scories. Quand on veut rechercher combien une scorie pourrait produire en grand d'étain pur ou susceptible d'être purifié par la liquation, on en fond une certaine quantité, 20 à 30g par exemple, avec 0,10 à 0,15 de son poids de fer métallique en limailles ou en fil très fin, dans un creuset nu, et l'on analyse le culot. On est certain d'ailleurs que l'étain est à peu près pur lorsqu'il n'est pas magnétique, et l'on sait qu'il peut être purifié par liquation toutes les fois qu'il est malléable. Comme la scorie qui se produit dans l'essai est très ferrugineuse, elle corrode fortement les creusets et les pénètre même souvent dans toute leur épaisseur. Pour éviter les accidens on met le mélange dans un très petit creuset qu'on bouche, et l'on place ce creuset dans un autre plus grand qu'on ferme exactement avec un couvercle; puis on chauffe à 150° comme pour un essai de fer. Le culot métallique reste au fond du petit creuset.

Précaution.

ARTICLE II. — *Étain du commerce* et *divers alliages*.

Il n'y a aucun moyen de doser par *voie sèche* l'*étain* contenu dans un alliage, il faut nécessairement recourir pour cela à la *voie humide*. Nous allons décrire succinctement les procédés qu'il faut suivre pour analyser les alliages les plus importans.

Digitized by Google

*Alliages ferreux.* — Le fer, le tungstène, etc., se réduisant en même temps que l'étain, les culots produits par les essais sont presque toujours des alliages qu'il faut analyser si l'on veut connaître la proportion exacte de l'étain. L'analyse de ces alliages est assez difficile : voici comment elle peut être faite. On réduit l'alliage en feuilles aussi minces que possible quand il a de la ductilité, ou bien on le pulvérise et on le broie quand il est cassant ; puis on le fait bouillir avec de l'acide muriatique pur et concentré, jusqu'à ce que cet acide cesse d'agir sur le résidu. La dissolution contient l'étain et le fer ; on en précipite l'étain par le moyen du gaz hydrogène sulfuré, on recueille le dépôt, on le traite par l'acide nitrique, on évapore à sec, et l'on calcine le résidu, qui par là se trouve transformé en deutoxide d'étain pur. On fait bouillir la liqueur muriatique, qui contient le fer, avec de l'acide nitrique, pour suroxider ce métal, et l'on en précipite l'oxide par l'ammoniaque. La portion de l'alliage non dissoute dans l'acide muriatique est du tungstène qui contient quelquefois un peu de fer : on peut déterminer la proportion de celui-ci en chauffant le dépôt avec deux fois son poids de nitre dans un creuset d'argent, et lavant avec de l'eau : le tungstène, amené à l'état d'acide tungstique, se dissout, et l'oxide de fer reste pur.

Quand l'alliage contient beaucoup de fer il est moins facilement attaquable par l'acide muriatique que quand l'étain domine ; il devient nécessaire, pour le dissoudre, de prolonger l'action de l'acide muriatique pendant plusieurs heures, et alors une portion du tungstène s'oxide et colore la liqueur en bleu foncé. Dans ce cas il convient de fondre l'alliage avec son poids d'étain et une certaine quantité de borax, pour le défendre de l'action de l'air, et d'analyser ensuite le nouvel alliage comme il a été dit.

Les alliages d'étain contiennent quelquefois, outre le fer et le tungstène, de l'arsenic et du soufre ; le soufre se dégage en totalité à l'état d'hydrogène sulfuré, dans le traitement par l'acide muriatique, et l'arsenic en partie seulement à l'état d'hydrogène arsénié ; le surplus

Digitized by Google

reste dans le résidu insoluble avec le tungstène. Pour doser ces substances il faut faire passer les gaz dans une liqueur contenant du sulfate de cuivre sursaturé d'ammoniaque, recueillir le depôt de sulfure et d'arséniure de cuivre qui se forme, et l'analyser. Dans ce cas l'opération est compliquée et ne peut guère être exécutée que dans des laboratoires où l'on s'occupe spécialement de recherches scientifiques.

*Étains du commerce.* — Les *étains du commerce* peuvent contenir du cuivre, du plomb, du fer et de l'arsenic. Pour doser le cuivre et le plomb, on lamine l'étain, et on le traite par l'acide nitrique pur à chaud, jusqu'à ce qu'il soit complètement oxidé ; on rapproche jusqu'à sec, on reprend par l'eau, et l'on calcine le résidu. Si ce résidu est blanc, c'est de l'oxide d'étain pur ; pour peu qu'il contienne de fer il a une teinte jaunâtre décidée. On évapore ensuite les liqueurs nitriques à siccité, et l'on calcine le résidu dans une capsule de platine dont le poids est connu ; on redissout ce résidu dans l'acide nitrique pur, on précipite le plomb de la dissolution par l'acide sulfurique, et après cela le cuivre par une lame de fer ou par un carbonate alcalin. Pour doser le fer et l'arsenic on dissout une autre portion de l'étain dans l'acide muriatique, et l'on se comporte comme nous l'avons déjà dit.

Lorsque l'étain ne contient pas de plomb on peut encore le traiter par l'acide muriatique concentré, pour dissoudre l'étain et le fer ; mais il faut arrêter l'action de l'acide avant que la totalité de l'étain ne soit dissoute, sans quoi le cuivre se dissoudrait en même temps. On lave bien le résidu, on le traite par l'acide nitrique pur, etc. De cette manière on peut doser dans une même opération le cuivre et le fer.

Les marchands d'étain jugent de la pureté de ce métal de trois manières :

1°. Au cri qu'il fait entendre, et qui est d'autant plus fort que l'étain est plus pur ; 2°. en le coulant en balles dans un même moule, et en comparant entre eux

Digitized by Google

les poids des balles de différens étains : ils regardent les plus légères comme les plus pures ; mais ce moyen ne donne que des résultats très incertains, et il est presque généralement abandonné ; 3°. par l'aspect que présente la surface de l'étain au moment où il se solidifie : pour cela ils en fondent une certaine quantité qu'ils coulent, à une température convenable, très basse et toujours à peu près la même, dans une cavité hémisphérique de 1 à 2 centimètres de diamètre ; et, lorsqu'il est solidifié, ils jugent de sa pureté à sa couleur et à l'état plus ou moins cristallin de sa surface : le plus pur est le plus blanc et celui qui présente le moins d'indices de cristallisation. Ce moyen d'épreuve est très bon, et peut faire bien juger les qualités respectives de divers étains, lorsqu'on a un peu d'habitude. M. Cauthion, préparateur des feuilles d'étain à la manufacture des glaces de Paris, a reconnu que, lorsque l'on coule de l'étain pur en lingots ou en feuilles, il présente, après qu'il s'est solidifié, une surface parfaitement lisse, et sur laquelle on n'aperçoit pas le moindre indice de cristallisation, tandis qu'au contraire l'étain allié, quelque petite que soit la proportion des métaux étrangers qu'il renferme, se couvre çà et là de ramifications aiguillées ou étoilées, et que ces apparences cristallines sont d'autant plus étendues que l'étain est moins pur.

*Étain* et *zinc*. — On analyse facilement les alliages d'*étain* et de *zinc* en les traitant par l'acide nitrique pur, qui ne dissout que le zinc. On dose le métal en évaporant la dissolution à siccité, et calcinant le résidu à la chaleur rouge pour changer le nitrate de zinc en oxide.

*Étain* et *antimoine*. — Il est assez difficile de séparer exactement l'*étain* et l'*antimoine* l'un de l'autre. On connaît deux procédés, l'un dû à M. Chaudet, et l'autre à M. Gay-Lussac. — D'après M. Chaudet, on commence par déterminer approximativement la proportion de l'antimoine ; pour cela on fond l'alliage avec son poids d'étain, en ayant soin de le couvrir de charbon, pour éviter l'oxidation ; on le lamine, on le traite à chaud



Digitized by Google

par l'acide muriatique concentré, et l'on a, par le poids de la partie insoluble, la proportion approximative de l'antimoine. Cette donnée obtenue, on prend 100 p. de l'alliage, et on le fond sous le charbon avec une quantité d'étain telle que le nouvel alliage ne renferme que 0,04 à 0,05 d'antimoine au plus; on lamine ce nouvel alliage, on le coupe en petits morceaux qu'on introduit dans un matras, on verse dessus de l'acide muriatique à 22°, qu'on entretient en ébullition pendant deux heures, et on lave le résidu, qui est l'antimoine pur. Si l'alliage contient du plomb il faut le laminer avec soin, parce qu'il est alors peu ductile, et il suffit de le faire bouillir avec l'acide pendant une heure pour dissoudre tout l'étain; le plomb se dissout en même temps, et on le dose en le précipitant par l'acide sulfurique. — M. Gay-Lussac dissout l'alliage dans l'acide muriatique en excès, aiguisé de petites doses successives d'acide nitrique; il plonge dans la liqueur un barreau d'étain, qui, à l'aide de la chaleur, précipite promptement la totalité de l'antimoine sous forme d'une poudre noire; il lave bien le précipité, le dessèche à la température de l'eau bouillante, et le pèse.

*Étain* et *plomb*. — Pour analyser les alliages d'*étain* et de *plomb* on les traite par l'acide nitrique pur, qui ne dissout que le plomb; on rapproche presqu'à sec pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau, et en versant de l'acide sulfurique dans la liqueur on en précipite le plomb à l'état de sulfate.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XXII.

## DU ZINC.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

*Métal.* — Le *zinc* est d'un blanc bleuâtre; sa couleur diffère peu de celle du plomb. — Sa texture est cristalline, à grandes lames; cependant il est malléable. A la température ordinaire il se gerce en même temps qu'il s'aplatit sous le coup de marteau; mais quand il a été chauffé à un degré de chaleur peu supérieur à celui de l'ébullition de l'eau, on peut le réduire en feuilles très minces au laminoir, et même l'étirer en fils extrêmement déliés; à la température de 200° environ il devient cassant, et l'on peut même le pulvériser. — Il a peu de ténacité: un fil de 2 millimètres de diamètre rompt sous un poids de 12 kilogrammes environ. Il est mou, mais non pas autant que le plomb et l'étain. Il graisse la lime. Il a peu de sonorité. — Sa dilatabilité linéaire est $\frac{1}{340}$ pour l'intervalle thermométrique compris entre 0° et 100°. — Sa p. s. varie de 6,861 à 7,191. — Il a une odeur et une saveur sensibles, mais faibles. — Le zinc entre en fusion à la température de 360°, c'est-à-dire dès qu'il commence à rougir. — Lorsqu'on le chauffe plus fortement il se volatilise; à la chaleur blanche on peut le distiller. — On obtient le zinc cristallisé en prismes quadrangulaires ou à six pans, soit en le laissant refroidir lentement après l'avoir fondu, etc., soit en condensant ses vapeurs.

Caractères.

Fusibilité

Volatilité.

Le zinc a deux degrés d'oxidation. — A la température ordinaire ce métal s'altère peu dans l'air sec; mais dans l'air humide il ne tarde pas à se couvrir d'une croûte

Air.



Digitized by Google

de protoxide d'un gris clair : cependant dès que cette croûte s'est étendue sur toute la surface, elle préserve le métal d'une oxidation subséquente, et l'on remarque que les feuilles de zinc dont on fait maintenant un très grand usage pour couvrir les toitures, se conservent très longtemps lorsqu'elles sont appliquées sur la charpente d'une manière convenable. — A l'aide de la chaleur le zinc s'oxide très promptement à l'air; lorsqu'il est en fusion il se recouvre d'une pellicule grise qui se renouvelle toutes les fois qu'on remue le bain; quand il est très chaud il s'embrase comme de l'huile; ses vapeurs brûlent dans l'air avec une flamme blanche des plus éclatantes; l'oxide qui résulte de cette combustion se dépose sur les corps environnans sous la forme de houppes cotonneuses légères d'un très beau blanc; c'est pourquoi les alchimistes désignaient cet oxide sous les noms de *laine philosophique, fleur de zinc, nihil album;* ils l'appelaient aussi *pompholix*. L'oxide de zinc répandu dans l'air sèche la gorge et laisse dans la bouche une saveur sucrée; mais il n'est ni dangereux, ni incommode.

Grillage.

Le zinc décompose facilement l'eau; la décomposition est lente, mais déjà sensible à la température ordinaire, s'il y a contact d'air; pour peu qu'on chauffe, le dégagement de gaz hydrogène a lieu rapidement; et si l'on projette de l'eau sur du zinc en fusion, l'action décomposante est si active qu'il y a explosion.

Eau.

La propriété qu'a le zinc d'être très oxidable et de décomposer facilement l'eau, fait qu'il est attaquable par tous les acides, même par les acides organiques les plus faibles, et par l'acide carbonique. — Lorsque l'acide nitrique est concentré il agit si vivement sur le zinc, qu'il peut y avoir inflammation; quand l'acide est affaibli, l'eau et l'acide sont décomposés simultanément, et il y a formation de nitrate d'ammoniaque. — L'acide sulfurique étendu dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène, même à froid; l'acide qui exerce l'action dissolvante la plus prompte est celui qui contient 0,30 au moins et 0,50 au plus d'acide à 66°, et 0,70 au moins et 0,50 au plus d'eau.

Acides.

Nitrique.

Sulfurique.

Digitized by Google

Le zinc du commerce et le zinc allié avec des métaux quelconques se dissolvent beaucoup plus rapidement que le zinc pur. On accélère la dissolution en enveloppant le zinc dans un treillis de fils de platine. L'acide sulfurique concentré l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux, mais seulement à l'aide de la chaleur. — L'acide sulfureux liquide l'attaque vivement : il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et il se forme de l'hyposulfite et du sulfite. — L'acide muriatique liquide le dissout à froid avec dégagement de gaz hydrogène. — L'acide phosphorique le dissout également. — L'acide arsénique liquide le dissout avec dégagement d'hydrogène arsénié et dépôt d'arsenic métallique ; par la *voie sèche* le zinc décompose si rapidement l'acide arsénique solide, qu'il en résulte une violente détonation. — Les acides végétaux dissolvent le zinc avec plus ou moins de facilité.

Sulfureux. Muriatique. Phosphorique. Arsenique. Organiques.

La présence des alcalis favorise l'oxidation du zinc par l'air et par l'eau; la potasse caustique et même l'ammoniaque le dissolvent, avec dégagement de gaz hydrogène. — Le zinc réduit un grand nombre d'oxides métalliques par la *voie sèche* et par la *voie humide*. Il précipite même le fer et le nickel de leurs dissolutions, lorsque celles-ci sont neutres et concentrées. Il réduit la litharge à une chaleur suffisante seulement pour ramollir cet oxide; pour que la scorie qui se forme soit bien fusible à 50° p., il faut employer au moins dix fois autant de litharge que de zinc. — Quand on chauffe du zinc avec du nitre ou avec du chlorate de potasse il y a détonation rapide. — Ce métal décompose l'acide carbonique des carbonates alcalins par *voie sèche*. — Il décompose aussi l'acide des sulfates alcalins neutres; de telle sorte qu'il se forme à la fois de l'oxide et du sulfure de zinc. — Il est soluble dans la crème de tartre.

Alcalis. Oxides. Sels.

Le soufre se combine directement avec le zinc à l'aide de la chaleur; au moment où la combinaison a lieu, la température s'élève considérablement, et il se produit une vive lumière. Il décompose le cinabre et les persulfures alcalins avec détonation. — Le phosphore et l'arsenic peu-

Grésolites.

Digitized by Google

vent aussi s'y combiner directement. — Le zinc un peu échauffé s'enflamme dans le chlore gazeux; il se dissout dans le chlore liquide. Il décompose l'acide hydro-chlorique gazeux avec détonation et se change en chlorure. Il décompose aussi le sel ammoniac. — Il s'allie facilement avec la plupart des métaux. — Son atome pèse 403,226 Zn.

Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxide.

1°. Le *suboxide* est d'un gris noirâtre pâle; il ne forme pas de sels particuliers, mais les acides le transforment en deutoxide et en métal. — Il se produit, 1°. par l'oxidation lente du métal à l'air humide; 2°. lorsqu'on le grille à une température simplement suffisante pour le fondre; 3° par l'action de la pile; 4° et enfin par la calcination de l'oxalate en vase clos.

Préparation.

2°. L'*oxide de zinc pur* est parfaitement blanc; celui qui provient de la combustion du métal en vapeurs est en houppes cotonneuses très légères; celui qui résulte de la calcination du carbonate ou du nitrate est pulvérulent et assez lourd. On le trouve souvent à l'état cristallin et translucide dans les fentes des tuyaux de terre qui servent à la préparation du zinc, et dans les cavités de la chemise des hauts-fourneaux où l'on traite des minerais de fer zincifères. — Cet oxide est inodore, insapide, et insoluble dans l'eau. — Il est infusible et fixe. — L'hydrogène, le charbon, le soufre, le phosphore et l'arsenic le réduisent à l'aide de la chaleur. Le fer, et probablement plusieurs autres métaux, le réduisent à une température suffisante pour volatiliser le zinc. — Il se combine facilement avec tous les acides, même quand il a été calciné. — Il se dissout aisément, surtout à l'aide de la chaleur, dans les alcalis fixes caustiques, dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque; mais seulement lorsqu'il est à l'état d'hydrate sec ou humide; l'oxide calciné est insoluble dans ces réactifs. Il peut former des combinaisons avec les terres alcalines et avec plusieurs bases; il a une grande affinité pour l'alumine. Lorsqu'on le chauffe au cha-

Caractères.

Digitized by Google

lumeau après l'avoir arrosé avec du nitrate de cobalt, il se colore en vert. — Il peut se fondre avec la litharge, pourvu que cette substance soit employée en proportion suffisante. (*Voy.* T. Ier, p. 515.) — Il se fond aussi avec les carbonates alcalins; mais la combinaison ne devient bien liquide à 50° p. que lorsqu'elle ne contient qu'un cinquième d'oxide de zinc tout au plus; la matière fondue est homogène, cristalline, translucide et incolore. — L'*hydrate de zinc* humide est gélatineux; desséché, il est grenu, très léger, d'un beau blanc, et ressemble à de la farine. — L'oxide de zinc à l'état d'hydrate ou de carbonate humide se dissout dans le chlore liquide. — L'oxide de zinc est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zinc..... | 0,802 | — | 100 | $\dot{Z}n$ |
| Oxigène.. | 0,198 | — | 24,8 | |

L'hydrate contient 0,1826 d'eau ou 2at.

Le *pompholix* recueilli dans les ateliers où l'on réduit les minerais de zinc, est l'oxide le plus pur qu'on puisse se procurer; mais il a le défaut d'être excessivement léger, ce qui est fort gênant pour beaucoup d'expériences. Pour lui donner de la densité, il faut le dissoudre dans l'acide nitrique, dessécher le sel à une température graduée, dans un creuset de platine, et le calciner ensuite à la chaleur blanche. Préparation.

§ 2. — Sels.

Les *sels de zinc* sont tous incolores; la plupart sont solubles dans l'eau, et presque tous, même les sels insolubles dans l'eau, pourvu qu'ils n'aient pas été calcinés, se dissolvent dans l'ammoniaque, dans le carbonate d'ammoniaque et dans les alcalis fixes caustiques. — Ils ne sont pas vénéneux. L'expérience a prouvé qu'on peut sans aucun danger se servir du zinc pour faire des ustensiles de cuisine. — Les sels solubles sont précipités en blanc par les alcalis caustiques et l'ammoniaque, dont un excès redissout le précipité en blanc par les carbonates alcalins; — en blanc par les phosphates et les arséniates, pourvu que les liqueurs ne soient pas trop acides; — en blanc par l'acide

Digitized by Google

oxalique et les bioxalates alcalins, même lorsque les dissolutions sont étendues et renferment du sel ammoniac : la précipitation a lieu au bout d'un temps plus ou moins long ; — en blanc par le prussiate de potasse : le précipité est insoluble dans les acides ; — en jaune-orange par le prussiate rouge : le précipité est soluble dans l'acide muriatique. — Lorsqu'elles sont neutres, surtout quand l'acide que contient le sel est très faible, elles sont en partie précipitées par l'hydrogène sulfuré; mais elles ne sont pas troublées par ce réactif quand elles sont suffisamment acides. — Les hydro-sulfates alcalins en précipitent tout le zinc à l'état de sulfure parfaitement blanc, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide muriatique concentré, et sensiblement soluble dans les sulfures alcalins. — Elles ne sont troublées ni par les succinates, ni par les benzoates, ni par les chrômates. — Aucun métal n'en précipite le zinc. — Les sels de zinc ont grande tendance à former des sels doubles, surtout avec les sels alcalins.

Caractères. *Zincates.* — Les dissolutions alcalines saturées d'oxide de zinc se prennent, par évaporation, en masses solides brillantes qui tombent en déliquescence à l'air.

Les dissolutions d'oxide de zinc dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammoniaque sont complètement décomposées par l'ébullition. Lorsqu'on étend d'eau de l'ammoniaque concentrée saturée d'oxide de zinc, une partie de cet oxide se précipite. Les dissolutions des terres alcalines précipitent en partie les dissolutions ammoniacales de zinc ; les précipités sont des combinaisons d'oxide de zinc et de terre. Ces mêmes dissolutions mêlées avec une dissolution d'alumine dans la potasse donnent un précipité d'aluminate de zinc soluble dans les alcalis fixes ainsi que dans l'ammoniaque. Le zinc est précipité en totalité de ses dissolutions alcalines par les hydro-sulfates.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés.*

Caractères. Le *sulfure artificiel pur* est pulvérulent et blanc comme l'oxide. — Il est infusible ; cependant lorsqu'on le chauffe très fortement après l'avoir réduit en poudre, il s'agglomère

Digitized by Google

et devient cristallin; ce qui montre qu'il éprouve un commencement de ramollissement. — Il est fixe et inaltérable par la chaleur. — Il se grille très facilement, et si on le chauffe jusqu'au rouge pendant un temps suffisant, au contact de l'air, il se transforme en oxide pur. — Il est inaltérable par le gaz hydrogène. — Le charbon le réduit à une haute température; il se forme du sulfure de carbone, et le zinc, devenu libre, se volatilise; pour que la décomposition soit prompte il faut que le charbon soit mélangé intimement avec le sulfure. — Le fer lui enlève le soufre à l'aide d'une très forte chaleur blanche, tout le zinc se volatilise. — L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent promptement; mais l'acide muriatique et l'acide sulfurique ne l'attaquent que faiblement. Les acides végétaux n'ont aucune action sur lui.

Le sulfure et l'oxide de zinc ne se décomposent pas réciproquement; au contraire ils se combinent ensemble en toutes proportions. Les combinaisons qu'ils forment sont fusibles à une température élevée. Elles se produisent souvent dans les ateliers métallurgiques. — Le peroxide de manganèse et l'oxide de cuivre décomposent le sulfure de zinc à la chaleur blanche; il se dégage de l'acide sulfureux, le zinc s'oxide, le manganèse est ramené à l'état de protoxide, et le cuivre est complètement réduit; mais il n'absorbe pas la plus petite trace de zinc. — Il faut 25 p. de litharge pour scorifier entièrement le sulfure de zinc. (*Voy.* T. I^er^, p. 403.)

Oxide de zinc.

Oxides de manganèse et de cuivre.

Litharge.

Les carbonates alcalins et le sulfure de zinc réagissent l'un sur l'autre à la chaleur rouge avec bouillonnement, mais sans qu'il se dégage de zinc métallique; on obtient une matière homogène, bien fondue, d'un blond clair et opaque. Quand on emploie 1 atome de carbonate de soude (666) pour 1 atome de sulfure (604); cette matière contient du sulfure de sodium, du sulfure de zinc et de l'oxide de zinc; la soude est donc réduite par le zinc sans qu'il se forme d'acide sulfurique; mais comme le sulfure de sodium se trouve contenir plus de soufre que le sulfure au *minimum*, il faut qu'une portion du zinc s'oxide aux

Carbonates alcalins.

Digitized by Google

dépens de l'acide carbonique du carbonate alcalin. — Quand on ajoute du cuivre rouge au mélange, une partie de ce métal se dissout dans les scories, qui deviennent très liquides ; mais il ne se forme pas de laiton. — Lorsqu'on mêle du charbon au carbonate alcalin, il ne se forme plus d'oxide de zinc, mais il se sublime une quantité équivalente de zinc métallique.

Chaux. La chaux décompose aussi le sulfure de zinc, mais seulement à l'aide du charbon ; la quantité de zinc métallique qui se sublime est d'autant plus grande que la température est plus élevée. A la chaleur d'environ 50° p. cette quantité s'élève au tiers de ce qu'en contient le sulfure ; mais quand on chauffe dans un creuset brasqué, à 150°,

| | | |
|---|---|---|
| 6,03 | sulfure de zinc..... | 1 at |
| 6,32 | carbonate de chaux.... | 1 |

plus des cinq sixièmes du zinc se subliment, et l'on obtient un culot spongieux, friable, à grains cristallins d'un blanc légèrement jaunâtre, qui ne pèse que 4g,60, et dans lequel on ne trouve que très peu de sulfure de zinc.

Nitre. Le nitre agit vivement sur le sulfure de zinc, et oxide simultanément ses deux élémens.

Sulfures. Le sulfure de zinc peut se combiner avec la plupart des sulfures métalliques, mais difficilement, et les combinaisons qu'il forme sont très peu fusibles. A la chaleur de 60° p. les mélanges suivans se ramollissent et s'agglomèrent, mais ne se liquéfient pas :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sulfure de zinc.... .. | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Protosulfure de fer.... | 10 | .. | 10 | .. |
| Galène..... | .. | 10 | 10 | .. |
| Sulfure d'antimoine... | .. | .. | .. | 20 |

Composition. Le sulfure de zinc est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zinc..... | 0,667 | 100 | Ż | |
| Soufre... | 0,333 | 50 | | |

Préparation. Le meilleur moyen de préparer le sulfure de zinc consiste à chauffer à la chaleur blanche du sulfate anhydre dans un creuset nu, avec un petit excès de charbon en poudre, ou bien dans un creuset brasqué, sans mélange de charbon ; mais comme dans le dernier cas le sulfure peut contenir une cer-

Digitized by Google

taine quantité d'oxide, il faut le purifier en le traitant par l'acide muriatique, qui dissout tout l'oxide et une petite partie seulement du sulfure.

*Sulfate, vitriol blanc.* — Le *sulfate de zinc* cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Il est soluble dans 4 p. d'eau f. Il se fond dans son eau de cristallisation; il perd celle-ci à la chaleur rouge naissant, et il abandonne une partie de son acide avec les dernières portions d'eau. A la chaleur blanche il se décompose en laissant dégager de l'acide sulfureux, etc. — Au rouge le gaz hydrogène le décompose de telle manière, qu'un peu plus de la moitié se change en sulfure, et le reste en oxide, sans aucun rapport déterminé; il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux, et il se sublime un peu de zinc métallique. — Le charbon le réduit en sulfure. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc.... | 0,501 | — | 100 | $ZnS^3$ |
| Acide sulfurique.. | 0,499 | — | 99,6 | |

Il contient ordinairement 0,365 ou $5^{at}$ d'eau de cristallisation; mais il peut cristalliser aussi avec 1,2 et 7 atomes de ce liquide.

On le prépare souvent en grand en grillant de la blende à une chaleur ménagée.—Quand on précipite sa dissolution par un alcali sans excès, le dépôt est un sel quadribasique. Préparation.

*Séléniure.* — Le *séléniure de zinc* est jaune de citron, infusible. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique le zinc se dissout d'abord, et le sélénium ensuite.

*Séléniate.* — Selon M. Mitscherlich, le *séléniate de zinc* est isomorphe avec le sulfate, et il a la même composition atomique. — Il contient : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc... | 0,388 | — | 100 | $Zn\ Se^3$ |
| Acide sélénique.. | 0,612 | — | 158 | |

et il renferme 0,378 d'eau de cristallisation. La structure des cristaux change lorsqu'on les expose au soleil.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure de zinc* est d'un blanc Caractères.

Digitized by Google

grisâtre ; il est un peu malléable. Il a à peu près la même fusibilité que le métal. Il se volatilise sans se décomposer à une forte chaleur blanche. Lorsqu'il est fondu il s'en-
Préparation. flamme à l'air comme le phosphore. — On peut l'obtenir en chauffant soit un mélange de 2 p. de zinc et 1 p. de phosphore, soit un mélange de 6 p. d'oxide de zinc, 6 p. d'acide phosphorique, et 1 partie de charbon.

Caractères. *Phosphate.* — Le *phosphate de zinc* obtenu par double décomposition est en paillettes cristallines, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, et entre autres dans l'acide phosphorique. Il se fond en verre transparent.
Composition. Il est probablement composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,630 | — | 100 | $Zn^3 P^5$ |
| Acide phosphorique.. | 0,370 | — | 58,73 | |

Caractères. *Arséniure.* — L'*arséniure* préparé en chauffant dans une cornue de porcelaine parties égales d'arsenic et de zinc métallique est gris, cassant, à structure grenue, et fusible à la chaleur blanche. Il donne avec l'acide muriatique concentré ou avec l'acide sulfurique étendu de 3 p. d'eau du gaz hydrogène arsénié non mélangé de gaz hydrogène.

*Arséniate.* — L'*arséniate* est analogue au phosphate ;
Composition. il doit être composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,512 | — | 100 | $Zn^3 As^5$ |
| Acide arsénique..... | 0,488 | — | 95,3 | |

*Nitrate.* — Le *nitrate* cristallise en prismes tétraèdres. Il est déliquescent, et soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe il se fond dans son eau de cristallisation, bouillonne, se dessèche, et se décompose ensuite complètement.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés.*

Caractères. *Chlorure.* — Le *chlorure de zinc* est incolore, très fusible, volatil, et susceptible d'être distillé à la chaleur rouge ; ses vapeurs se condensent en aiguilles cristallines. Il est beaucoup plus volatil quand il contient de l'eau que quand il est anhydre. — Il est déliquescent,

Digitized by Google

et soluble dans son poids d'alcool. — Il absorbe le gaz ammoniac sec. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zinc..... | 0,478 | — | 100 | $Zn\,Cl^2$ |
| Chlore... | 0,522 | — | 69,8 | |

*Brômure.* — Le *brômure de zinc* est solide, incolore, très fusible, très volatil. Il tombe promptement en déliquescence à l'air. Sa saveur est sucrée et astringente. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acide muriatique et dans l'ammoniaque. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Zinc... | 0,292 | $Zn\,Br^2$ |
| Brôme.. | 0,708 | |

On le prépare en traitant le zinc métallique par un mélange de brôme et d'eau. Préparation.

*Iodure.* — L'*iodure de zinc* est solide, blanc, très fusible, volatil ; par condensation de ses vapeurs il cristallise en prismes quadrangulaires aciculaires. Il est déliquescent. Il se décompose totalement par le grillage. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zinc..... | 0,211 | — | 100 | $Zn\,I^2$ |
| Iode..... | 0,789 | — | 37,4 | |

On le prépare en traitant le zinc métallique par un mélange d'iode et d'eau. Préparation.

## ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure. — Carbonates.* — Le zinc du commerce contient presque toujours un peu de carbone, mais la quantité en est très petite.

Le *carbonate* obtenu en précipitant une dissolution de zinc par un carbonate alcalin basique ou neutre est gélatineux au moment où il se forme ; desséché il est grenu, blanc et léger comme de la farine. — Il est un peu soluble dans l'acide carbonique et dans les carbonates d'alcalis fixes, et très soluble dans le carbonate d'ammoniaque, surtout à l'aide de la chaleur ; mais par l'ébullition la dissolution laisse précipiter la totalité de l'oxide de zinc à l'état gélatineux. Caractères.

Digitized by Google

Composition. C'est un hydro-carbonate composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,7304 | |
| Acide carbonique.. | 0,1479 | $Zn\ Aq^3 + 3ZnC$ |
| Eau..... | 0,1217 | |

Préparation. Il est difficile de l'avoir parfaitement pur, parce que quand on n'emploie pas un grand excès de carbonate alcalin il retient une certaine quantité de l'acide du sel de zinc, surtout l'acide sulfurique et l'acide muriatique; et que quand on emploie un grand excès de carbonate, il retient un peu d'alcali qu'il est difficile de lui enlever complètement par l'eau. On trouve dans la nature un carbonate neutre anhydre qu'on n'a pas encore pu préparer artificiellement. (*Voy.* p. 583.)

*Oxalate.* — L'*oxalate* est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides forts. Par calcination en vase clos il se change en sous-oxide. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque, et sa dissolution exposée à l'air ne se trouble qu'au bout d'un long temps.

Caractères. *Acétates.* — Les dissolutions acides d'*acétate de zinc* donnent, par concentration et refroidissement, des cristaux incolores, transparens, lourds, inaltérables à l'air, en lames rhomboïdales biseiées : ces cristaux se dissolvent dans l'eau sans décomposition, plus à chaud qu'à froid. — Quand on fait bouillir de l'acide acétique avec un excès d'oxide de zinc, on obtient un acétate très soluble dans l'eau chaude; mais par le refroidissement il s'y forme un dépôt gélatineux et des cristaux blancs opaques en lames rhomboïdales ou hexaédriques. Si l'on fait chauffer, le tout se dissout; mais si l'on fait rapprocher l'eau-mère seulement, les mêmes phénomènes de décomposition se reproduisent. L'eau f. ne dissout que les cristaux et laisse la matière gélatineuse, qui est probablement de l'hydrate de zinc. — L'acétate cristallise en lames rhomboïdales ou hexagonales ayant l'aspect du talc. Il est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau. On peut évaporer ses dissolutions à sec sans décomposer le sel; mais il faut que ce soit à une température bien ménagée.

Digitized by Google

ARTICLE VII. — *Alliages.*

Les alliages de zinc saturés de ce métal, ou préparés à une température basse, se décomposent en partie lorsqu'on les expose à une chaleur élevée; quelques-uns se décomposent même complètement. Le zinc en se volatilisant entraîne avec lui une petite quantité du métal avec lequel il était uni, souvent même lorsque ce métal est absolument fixe à l'état isolé.

Les alliages de zinc les plus importans sont ceux qu'il forme avec le cuivre et avec l'étain. (*Voy.* p. 426 et 541.)

*Fer.* — Lorsqu'on tient du zinc en fusion dans des vases de fer il corrode peu à peu ce métal et le dissout. Ces deux métaux se combinent en toutes proportions lorsqu'on les chauffe lentement ensemble à l'abri du contact de l'air. — A une température élevée ces alliages se décomposent totalement; aussi la fonte qui provient des minerais de fer calaminaire ne contient-elle pas la plus petite trace de zinc. — Les alliages de zinc et de fer sont cassans et cristallins. Il ne faut qu'une très petite quantité de fer pour détruire la malléabilité du zinc et le rendre impropre à être laminé. — On a trouvé dans des alliages détachés du fond des chaudières de fonte qui servent à mettre le zinc en fusion pour le mouler, l'un provenant de Liége, et l'autre de Gisors :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,047 | — | 0,040 |
| Plombagine.... | 0,003 | — | 0,002 |

Ces alliages formaient au fond de la chaudière une couche mamelonnée à gros grains cristallins.

*Nickel.* — L'alliage de *nickel* et *de zinc* composé de :

| | |
|---|---|
| Nickel..... | 0,53 |
| Zinc..... | 0,47 |

c'est-à-dire de moins de 1 atome de zinc pour 1 atome de nickel, est d'un rouge de kupfernickel, cassant, à cassure grenue cristalline, et il prend un très beau poli sous le frottement. Chauffé à la chaleur de 150°. p. il reste 0,02 de zinc dans le nickel.

Digitized by Google

*Plomb.* — Le *plomb* et le *zinc* s'allient ensemble avec une grande facilité; mais ils n'ont cependant que peu d'affinité l'un pour l'autre, car à la chaleur blanche ils se séparent complètement. Le plomb qui reste ne retient pas de zinc; mais dans l'acte de cette séparation le zinc entraîne une quantité considérable de plomb en vapeur.

L'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Plomb..... | 0,45 |
| Zinc..... | 0,55 |

a à peu près le même aspect que le zinc. Il est cassant, à cassure métallique. On peut le réduire en feuilles minces au laminoir; mais ces feuilles sont raides, et elles se brisent après deux ou trois plis.

*Argent.* — L'alliage d'*argent* et *de zinc* composé de

| | |
|---|---|
| Argent.... | 0,80 |
| Zinc..... | 0,20 |

ou de un peu moins de 1 atome de zinc pour 1 atome d'argent, peut être réduit au laminoir en feuilles très minces, raides, élastiques, mais tenaces, et qui peuvent être pliées plusieurs fois sur elles-mêmes avant de se rompre. Lorsqu'on chauffe cet alliage à 150° p. il se volatilise à peu près un vingt-cinquième de l'argent, et l'argent qui reste retient 0,02 à 0,03 de zinc.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Les espèces minérales du genre *zinc* sont les suivantes :

Minéraux oxigénés : . .
- 1°. L'*oxide terreux*,
- 2°. L'*oxide manganésifère* ou *brucite*,
- 3°. L'*aluminate*, *gahnite*,
- 4°. La *franklinite* (voy. *Fer*);

Minéraux sulfurés et séléniés :
- 5°. Le *sulfure*, *blende*,
- 6°. L'*oxi-sulfure*,
- 7°. Le *sulfate*;
- 8°. Le *séléniure*;

Digitized by Google

Minéraux silicés : . . . { 9°. Le *silicate anhydre*,
10°. Le *silicate hydreux*;

Minéraux carbonés : . . { 11°. Le *carbonate anhydre*,
12°. Le *carbonate hydreux*.

1°. *Oxide terreux.* — Quelques personnes font mention d'*oxide de zinc natif;* mais ce minéral est très rare, et paraît n'être qu'un produit accidentel de décomposition d'autres minéraux.

2°. *Brucite, oxide manganésifère.*—Cette espèce a été découverte par M. Bruce, dans la province de New-Jersey, aux États-Unis d'Amérique. Elle est accompagnée de franklinite, etc. — La brucite est d'un rouge orangé approchant du rouge de sang; sa poussière est d'un beau rouge orangé. — Elle est en grains amorphes irrégulièrement disséminés dans la gangue. Sa cassure est éclatante, lamelleuse dans un sens, légèrement conchoïde dans un autre sens; les éclats minces sont transparens. Elle est aisément rayée par l'acier, et très fragile. — Sa p. s. est de 5,432. — Lorsqu'elle reste long-temps exposée à l'air elle se recouvre d'une croûte d'un blanc nacré qui paraît être composée de carbonate de zinc et de carbonate de manganèse. Au chalumeau elle est infusible sans addition; elle paraît brune tant qu'elle est chaude; mais elle reprend peu à peu sa couleur primitive à mesure qu'elle se refroidit. Au feu de réduction elle couvre le charbon de fumée de zinc. Elle se dissout aisément dans le borax, qu'elle colore comme le manganèse à la flamme extérieure; le verre devient opaque au flamber et par le refroidissement. Elle donne avec le sel de phosphore un verre incolore qui ne prend la teinte du manganèse que lorsqu'il est tellement saturé qu'il devient opaque. Elle ne se dissout pas dans la soude. — Elle ne perd rien par la calcination. — Elle se dissout facilement à froid dans les acides minéraux et même dans l'acide acétique; avec l'acide muriatique la liqueur est d'abord d'un rouge-brun, et elle se décolore peu à peu. — Elle est composée de :

Gisement.

Caractères.

Composition.



Digitized by Google

| | Selon M. Bruce. | | Selon M. Berthier. |
|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,92 | — | 0,88 |
| —— de manganèse.. | 0,08 | — | 0,12 |
| | 1,00 | | 1,00 |

le manganèse y est probablement à l'état de deutoxide.

3°. *Aluminate de zinc, gahnite, spinelle zincifère, automalite.* — Ce minéral a été découvert, en 1805, à Fahlun en Suède, par Eckeberg, dans un talc schisteux; depuis on l'a trouvé à New-Jersey en Amérique. — Il cristallise en octaèdre régulier. Il est d'un vert grisâtre foncé; sa poussière est d'un gris verdâtre clair. En masse il est opaque, mais ses fragmens minces sont légèrement translucides. Sa cassure est lamelleuse dans un sens et inégale dans d'autres sens. Il est plus dur que le quarz. Sa p. s. est de 4,232. — Au chalumeau il est infusible sans addition, et irréductible. Il ne se dissout que très difficilement dans le borax et dans le sel de phosphore. Il se fond en verre transparent coloré par l'oxide de fer avec un mélange de borax de soude. — Il est très difficilement attaquable par les acides. — Il est composé, selon Eckeberg, de :

Caractères.

Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide de zinc.... | 0,2425 |
| Alumine..... | 0,6000 |
| Oxide de fer..... | 0,0925 |
| Silice..... | 0,0475 |
| | 0,9825 |

M. Berzélius suppose que c'est un mélange d'aluminate $Zn\,Al^6$, composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide de zinc.... | 0,281 | — | 100 |
| Alumine..... | 0,709 | — | 255 |

et de silicate de protoxide de fer.

4°. *Franklinite.* (Voy. *Fer*, p. 235.)

Gisement.

5°. *Blende, sulfure de zinc.* — La *blende* est un minéral assez commun; elle accompagne fréquemment les autres sulfures métalliques. Elle se rencontre dans tous les terrains jusqu'à la craie exclusivement.

Caractères.

Son aspect est très varié. La plus pure est d'un jaune de

Digitized by Google

soufre et transparente; mais le plus souvent elle est d'un brun-rouge ou verdâtre, et même noire, tantôt translucide et tantôt opaque. Sa cassure est lamelleuse, fibreuse ou grenue. — La blende se trouve fréquemment cristallisée; ses formes principales sont le tétraèdre, l'octaèdre et le dodécaèdre rhomboïdal. Elle est dure et fragile. Elle devient souvent phosphorescente par la chaleur et par le frottement. — Sa p. s. varie de 3,77 à 4,078. — Au chalumeau elle décrépite souvent. Elle est infusible, mais les bords minces s'arrondissent. Elle est difficile à griller; sur le charbon elle forme un dépôt annulaire d'oxide de zinc lorsqu'on la chauffe vivement au feu d'oxidation. Chauffée avec la soude sur le charbon elle se réduit, et le zinc brûle. — L'acide muriatique concentré attaque les blendes, mais faiblement; il a plus d'action sur celles qui contiennent du fer que sur celles qui sont pures; il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On remarque que la dissolution contient relativement plus de fer que de zinc, et que le dégagement de gaz se ralentit à mesure que la proportion du sulfure de fer diminue dans le résidu. Il résulte de ces phénomènes, que le protosulfure de fer n'est uni au sulfure de zinc que par une affinité très faible, ou qu'il existe dans les blendes brunes un composé de sulfure de fer et de sulfure de zinc entièrement soluble dans les acides. — La blende contient presque toujours une certaine quantité de sulfure de fer, et elle renferme souvent un peu de sulfure de cadmium. Composition.



Digitized by Google

| | Vienne. (1) | Luchon. (2) | Angleterre. (3) | L'Argentière. (4) | Chéronies. (5) | Cogolin. (6) | Marmato. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zinc..... | 0,630 | 0,630 | 0,615 | 0,423 | 0,550 | 0,502 | 0,430 |
| Fer..... | 0,020 | 0,034 | 0,040 | 0,073 | 0,086 | 0,108 | 0,124 |
| Soufre..... | 0,350 | 0,336 | 0,330 | 0,255 | 0,362 | 0,302 | 0,286 |
| Gangue..... | ..... | ..... | 0,015 | 0,249 | ..... | 0,070 | 0,147 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,998 | 0,982 | 0,987 |
| Sulfure de zinc | 0,945 | 0,945 | 0,922 | 0,635 | 0,825 | 0,753 | 0,645 |
| Protosulfure de fer..... | 0,033 | 0,054 | 0,063 | 0,117 | 0,162 | 0,160 | 0,200 |
| Gangue..... | ..... | ..... | 0,015 | 0,249 | ..... | 0,070 | 0,147 |
| | 0,978 | 0,999 | 1,000 | 1,001 | 0,987 | 0,983 | 0,992 |

(1) *Blende de Vienne* (Isère); lamelleuse, d'un brun jaunâtre, translucide; elle se trouve en filon dans le granite. — L'analyse donne un excès de soufre.

(2) *Blende de Bagnères de Luchon;* lamelleuse, brune et opaque.

(3) *Blende d'Angleterre;* en morceaux mamelonnés et tuberculeux, à cassure radiée, d'un gris-brun foncé. Elle enveloppe souvent des noyaux de cuivre pyriteux. La blende d'Holzappel a exactement la même composition.

(4) *Blende de l'Argentière* (Ardèche); lamelleuse ou écailleuse, brune. Elle imprègne un grès secondaire.

(5) *Blende de Chéronies* (Charente) (M. Lecanu); lamelleuse, d'un brun-rouge, un peu métalloïde, quelquefois translucide, mais le plus souvent opaque.

(6) *Blende de Cogolin* (Var); lamelleuse, d'un brun-rouge. Elle se trouve en filons dans des roches primitives, et elle est accompagnée de minerais de plomb et de chaux fluatée.

(7) *Blende ferreuse de Candado,* près de Marmato (province de Popayan). (M. Boussingault.) Sa gangue se compose de 0,17 de pyrites, 0,080 de quarz et 0,050 d'oxide de fer. Cette blende est noire, lamelleuse, non magnétique. Quand elle a été réduite en poudre très fine elle se dissout dans l'acide muriatique concentré et bouillant, sans dépôt de soufre. On la trouve dans un filon de pyrites aurifères.

Digitized by Google

Elle constitue une espèce composée de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sulfure de zinc..... | 0,771 | — | 3 |
| Protosulfure de fer..... | 0,229 | — | 1 |

M. Boussingault lui a donné le nom de *Marmatite*.

6°. *Oxisulfure*. — Ce minéral est un produit accidentel qui résulte de l'altération des blendes. Il a été observé à Pontgibaud par M. Fournet.

7°. *Sulfate de zinc*. — Le *sulfate de zinc natif* est un produit accidentel résultant de la décomposition lente de la blende. On le trouve en efflorescence, ou en dissolution dans les eaux de quelques mines.

8°. *Séléniure*. Voy. *Mercure*.

9°. *Silicate anhydre*. — MM. Keating et Vanuxem ont les premiers démontré l'existence de cette espèce; ils l'ont trouvée dans le New-Jersey avec la franklinite. — Elle est cristallisée en prismes héxagonaux réguliers terminés par des sommets dièdres; elle est d'un jaune verdâtre ou rougeâtre. Sa p. s. est de 3,89 à 4,00. — La même espèce a été depuis rencontrée en masses amorphes considérables remplies de cavités tapissées de petits cristaux, disséminées çà et là dans le dépôt calaminaire de la Vieille-Montagne. Elle est légèrement colorée en jaune par de l'hydrate de fer; mais dans les cavités elle est mamelonnée, incolore et translucide, ou en très petits cristaux prismatiques.

10°. *Silicate hydreux ,calamine électrique*. — La *calamine électrique* accompagne souvent le carbonate de zinc anhydre, et c'est ordinairement un mélange de ces deux minéraux qu'on désigne sous le nom de *calamine*. Elle est incolore ou d'un blanc tirant sur le bleuâtre, sur le jaunâtre ou sur le grisâtre, transparente, translucide ou opaque; sa cassure est lamelleuse, rayonnée ou compacte; elle a l'éclat vitreux. Elle cristallise sous des formes qui dérivent d'un prisme rhomboïdal de 102°,30′ et 77°30′, dans lequel la hauteur et les diagonales sont entre elles : : à peu près 70 : 139 : 121. Sa p. s. est de 3,379. Elle devient fortement électrique par la chaleur : c'est à cette propriété qu'elle doit son nom. — Au chalumeau elle donne de l'eau dans le matras et devient laiteuse. Elle est infusible sans addition. Elle se Caractères.

Digitized by Google

dissout dans le borax, et donne un verre incolore qui ne devient pas laiteux. Avec le sel de phosphore elle produit un verre incolore qui devient opaque par le refroidissement, et dans lequel on n'aperçoit pas la silice. Elle se gonfle avec la soude sans se dissoudre. Avec le sel de cobalt elle se colore en vert à une température faible, et en bleu clair à un feu vif. Elle est irréductible sur le charbon. — Elle fait gelée avec les acides forts.

Composition.

| | New-Jersey. (1) | Limbourg. (2) | (3) | Sibérie. (4) | Limbourg. (5) | Limbourg. (6) | Tunis. (5) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxid. de zinc. | 0,713 | 0,632 | 0,664 | 0,647 | 0,665 | 0,054 | 0,138 |
| Silice..... | 0,250 | 0,256 | 0,262 | 0,253 | 0,249 | 0,020 | 0,054 |
| Eau..... | ..... | 0,010 | 0,074 | 0,095 | 0,074 | 0,006 | 0,016 |
| Ox. de cuivre. | ..... | ..... | ..... | 0,005 | ..... | ..... | ..... |
| — de mang. | 0,027 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| — de plomb et étain.... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,003 | ..... | ..... |
| Carb. de zinc. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,011 | 0,890 | 0,490 |
| Oxide de fer. | 0,007 | 0,048 | ..... | ..... | ..... | 0,050 | 0,070 |
| Argile..... | ..... | 0,054 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Carbonate de plomb..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,220 |
| | 0,997 | 0,980 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,988 |

(1) *Silicate anhydre de New-Jersey.* (M. Keating.)

(2) *Silicate anhydre de la Vieille-Montagne*, près de Limbourg, entre Liége et Aix-la-Chapelle.

(3) *Composition de la calamine électrique cristalline pure, telle qu'on la trouve au Brisgaw* et ailleurs. Sa formule est $2ZnS + Aq$ ou $ZnS^2 + ZnAq$.

(4) *Calamine électrique de Sibérie;* mamelonnée et rubannée. Sa cassure est rayonnée. Elle est translucide et bleuâtre; elle doit cette couleur à une petite quantité de silicate de cuivre.

(5) *Calamine électrique de la Vieille-Montagne;* cristaux choisis, incolores et translucides. (M. Berzelius.)

(6) *Calamine de la Vieille-Montagne;* minerai ordinaire, amorphe, jaunâtre. C'est un mélange de carbonate anhydre et de silicate hydreux.

(7) *Calamine plombifère de Tunis;* amorphe, cellu-

Digitized by Google

laire, à cassure grenue, d'un rouge pâle, opaque, veinée de quelques parties incolores et translucides, et mélangée de grains de galène.

11°. *Carbonate anhydre, calamine.* — Le *carbonate de zinc anhydre* est le minerai de zinc le plus commun. Il se trouve cristallisé. Ses formes dérivent d'un rhomboïde de 107°40'. Il est blanc, gris jaunâtre ou brun, demi transparent ou opaque. Il a l'éclat vitreux et un peu perlé. Sa cassure est unie ou imparfaitement conchoïde. Sa p. s. est de 4,442. — Il se comporte au chalumeau comme l'oxide de zinc; lorsqu'il contient un peu de cadmium, en le chauffant sur le charbon il s'entoure d'un anneau rouge orangé au premier coup de feu. — Il se dissout avec effervescence dans les acides. — Il se dissout aisément aussi dans l'ammoniaque, aidé d'une douce chaleur, et plus promptement dans le carbonate d'ammoniaque. — On le trouve souvent en couches puissantes ou en amas dans des roches calcaires secondaires. Il est ordinairement mêlé d'oxide et d'hydrate de fer, de silicate de zinc, etc. — Il y a des variétés qui renferment en combinaison du carbonate de fer et du carbonate de manganèse. — Le gîte le plus abondant de l'Europe se trouve à la Vieille-Montagne, entre Liége et Aix-la-Chapelle.

Composition.

| | Galles. (1) | Taina. (2) | Sibérie. (3) | Combecave. (4) | Sauxais. (5) | Ampain. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,646 | 0,607 | 0,622 | 0,585 | 0,280 | 0,574 |
| Protoxide de fer.... | ..... | 0,043 | 0,009 | 0,025 | 0,050 | 0,040 |
| ——— de mang.. | ..... | ..... | 0,019 | ..... | ..... | ..... |
| Acide carb. et eau.. | 0,354 | 0,350 | 0,350 | 0,340 | 0,360 | 0,341 |
| Gangue terreuse.... | ..... | ..... | ..... | 0,050 | 0,310 | 0,042 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,997 |
| Carbonate de zinc.. | 1,000 | 0,930 | 0,950 | 0,905 | 0,430 | 0,890 |
| ——— de fer ... | ..... | 0,070 | 0,015 | 0,040 | 0,070 | 0,065 |
| ——— de mang. | ..... | ..... | 0,030 | ..... | ..... | ..... |
| Gangue..... | .. .. | ..... | ..... | 0,050 | 0,500 | 0,042 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,995 | 0,995 | 1,000 | 0,997 |

Digitized by Google

Composition.

| | Oural. (7) | Pyrénées. (8) | Montonlin. (9) | Iserlhône. (10) | Iserlhône. (11) | Tunis (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,564 | 0,586 | 0,387 | 0,452 | 0,562 | 0,226 |
| Protoxide de fer.... | 0,034 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Oxide de plomb.... | ..... | 0,026 | 0,159 | ..... | ..... | 0,108 |
| Chaux..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,202 |
| Magnésie..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,056 |
| Acide carb. et eau.. | 0,342 | 0,296 | 0,270 | 0,306 | 0,324 | 0,340 |
| Peroxide de fer..... | 0,050 | 0,050 | 0,173 | 0,190 | 0,022 | 0,014 |
| ——— de mang.. | ..... | ..... | ..... | 0,010 | 0,080 | ..... |
| Gangue..... | 0,004 | 0,036 | 0,010 | 0,038 | 0,010 | 0,007 |
| Silice combinée.... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,018 |
| | 0,994 | 0,994 | 0,999 | 0,996 | 0,998 | 0,971 |
| Carbonate de zinc.. | 0,873 | 0,870 | 0,600 | 0,718 | 0,862 | 0,289 |
| ——— de fer.... | 0,053 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| ——— de plomb. | ..... | 0,032 | 0,183 | ..... | ..... | 0,129 |
| ——— de chaux.. | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,357 |
| ——— de magn.. | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,116 |
| Hydrate de fer..... | 0,053 | 0,056 | 0,201 | 0,222 | 0,026 | 0,020 |
| ——— de mangan. | ..... | ..... | ..... | 0,018 | 0,100 | ..... |
| Silicate de zinc. .... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,058 |
| Gangue..... | 0,004 | 0,036 | 0,010 | 0,038 | 0,010 | 0,007 |
| | 0,983 | 0,994 | 0,994 | 0,996 | 0,998 | 0,976 |

(1) *Calamine du pays de Galles;* cristalline, incolore, translucide.

(2) *Calamine de Taïna*, près le fleuve Amour en Sibérie; mamelonnée, translucide, couleur de miel, cassure lamelleuse.

(3) *Calamine de Sibérie*, blanche, opaque, à cassure grenue cristalline, criblée de cavités allongées dont les parois sont tapissées d'oxide de fer.

(4) *Calamine de Combecave*, près de Figeac (Lot); compacte, remplie de très petites cavités, d'un blanc jaunâtre. Elle est accompagnée de galène, et elle se trouve disséminée dans un banc de calcaire magnésien à griphites immédiatement superposé au terrain houiller.

(5) *Calamine de Sauxais* (Vienne); semblable à celle de Figeac, et se trouvant dans un gisement analogue.

Digitized by Google

Sa gangue est un mélange de carbonate de chaux, de magnésie et d'argile.

(6) *Calamine d'Ampsin*, près de Huy en Belgique; caverneuse, translucide, grisâtre, semblable pour l'aspect à de la calcédoine.

(7) *Calamine des monts Oural* en Sibérie; stalactites creuses, à cassure cristalline jaunâtre.

(8) *Calamine des Pyrénées-Orientales;* compacte, d'un jaune d'ocre, mélangée de galène.

(9) *Calamine de Montoulin* (Hérault); compacte, jaunâtre, matte, parsemée de noyaux translucides de carbonate de plomb.

(10) *Calamine jaune d'Iserlhône* (Grand-Duché du Rhin); en masses cariées d'un jaune d'ocre. On la trouve en amas dans un calcaire ancien.

(11) *Calamine noire d'Iserlhône;* en masses cariées d'un noir mat. Elle accompagne la précédente. Elle est colorée par de l'hydrate de deutoxide de manganèse. — Les calamines d'Iserlhône sont souvent mélangées de galène et de carbonate de plomb.

(12) *Calamine de Tunis* en Afrique. — Il paraît que ce minerai existe en amas très considérables dans la régence de Tunis. — Il est amorphe, un peu cellulaire, dur, pesant, à cassure grenue, d'un rouge d'oxide de fer pâle et opaque dans quelques parties, et dans d'autres incolore et translucide. Il est mêlé de galène qui s'y trouve en nids et en nodules. Il y a des échantillons dans lesquels le silicate de zinc domine beaucoup. Le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie proviennent de la gangue, et indiquent que le minerai gît dans un terrain calcaire, comme la plupart des calamines d'Europe.

12°. *Hydro-carbonate de zinc, zinkbluthe.*—Cette espèce est rare : on ne l'a encore rencontrée qu'en un petit nombre de lieux, entre autres à Bleybeg en Carinthie. Elle est en concrétions feuilletées, blanches, opaques, à cassure matte et terreuse, et à grains très fins. Elle happe à la langue. Lorsqu'on la plonge dans l'eau

Gisement.

Caractères.

Digitized by Google

elle en absorbe plus du tiers de son poids. Sa p. s. est de 3,590. Elle est plus légère, beaucoup plus tendre et beaucoup plus facilement soluble dans les acides que le carbonate anhydre; elle se dissout dans l'acide acétique, même à froid. Elle a pour gangue un calcaire argileux magnésien. — Au chalumeau elle donne de l'eau dans le matras, etc. — Elle est composée de :

Composition.

| | Selon M. Smithson. | | Selon M. Berzelius. |
|---|---|---|---|
| Oxide de zinc..... | 0,7140 | — | 0,7285 |
| Acide carbonique. .. | 0,1350 | — | 0,1494 |
| Eau..... | 0,1510 | — | 0,1221 |
| | 1,0000 | | 1,0000 |

Sa formule est $Zn\,Aq^3 + 3ZnC$, comme celle du carbonate artificiel.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les *produits d'arts* qui se rapportent au zinc sont :
1°. Le *zinc du commerce*,
2°. Les *minerais calcinés* ou *grillés*,
3°. Les *résidus provenant du traitement de ces minerais*.
4°. *Différens sublimés des fourneaux*.

1°. *Zinc du commerce.*—Le *zinc du commerce* n'est jamais parfaitement pur : il contient une proportion notable de plusieurs substances étrangères; savoir, du fer, du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'étain et souvent un peu de soufre, d'arsenic et de charbon. Quand le zinc est de bonne qualité il ne renferme qu'une quantité extrêmement petite de ces diverses substances, et il les entraîne avec lui lorsqu'on le distille; en sorte qu'il n'existe aucun moyen simple de le purifier. — Le zinc se dissout d'autant plus rapidement dans les acides qu'il est moins pur. — Quand on dissout le zinc du commerce en le mettant sous l'eau au contact du chlorure d'argent, il s'en sépare de petits cristaux noirs qui sont des alliages de zinc et de divers métaux; alliages qui sont pro-

Digitized by Google

bablement simplement disséminés mécaniquement dans la masse. — On a trouvé dans le zinc d'Iserlhône (Grand-Duché du Rhin) de la Silésie et de la Chine, les substances suivantes :

| | Iserlhône. | | Silésie. | | Chine. |
|---|---|---|---|---|---|
| Fer..... | 0,0035 | — | 0,0028 | — | 0,0150 |
| Plomb..... | 0,0030 | — | 0,0047 | — | 0,0080 |
| Plombagine.. | ..... | — | 0,0004 | — | trace. |
| | 0,0065 | | 0,0079 | | 0,0230 |

Le zinc d'Iserlhône est dur et de médiocre qualité. — Le zinc de Silésie est difficile à laminer. On y trouve toujours du cadmium et quelquefois jusque dans la proportion de 0,0020. — Le zinc de la Chine est inférieur à tous les zincs de l'Europe.

Au contraire le zinc de Liége qui provient de la grande fabrique de M. Mosselmann est le meilleur de tous ceux que l'on connaît dans le commerce ; aussi celui qui est de premier choix ne contient-il d'autres matières étrangères qu'un peu de fer et une trace de plomb. Cependant à Liége même on obtient du zinc de seconde qualité qui est de même nature que celui d'Iserlhône, et qui contient jusqu'à 0,0040 de fer et 0,0040 de plomb, on a remarqué que le zinc de cette qualité jouit de la singulière propriété de s'épaissir à une certaine température et de devenir parfaitement liquide à une température un peu plus basse ; mais on se garde bien de mélanger ces deux espèces de zinc ensemble lorsqu'on se propose de soumettre le métal au laminage. Voici dans quelles circonstances se produisent ces zincs de qualités diverses. Pour recevoir le métal qui est amené à l'état de vapeur par suite de la réduction du minerai au moyen du charbon, on adapte deux tuyaux de condensation à chaque tuyau distillatoire. Le premier tuyau est en fonte ; le zinc qui s'y condense est en masses granuleuses ; le second tuyau est en tôle forte, et s'ajuste à frottement au précédent ; le dépôt qui s'y forme est grisâtre ; on le détache en frappant simplement le tuyau. La majeure partie du zinc se condense dans le

Digitized by Google

tuyau de fonte, et ce zinc est de première qualité. Quant au zinc pulvérulent qu'on recueille dans le tuyau antérieur, comme il est mélangé de beaucoup d'oxide, on est obligé de le purifier par distillation. Cette distillation se fait de la même manière que celle du minerai, mais sans addition de charbon, parce que ce combustible reduirait l'oxide mélangé avec une telle rapidité que le développement de chaleur qui en serait la suite occasionerait infailliblement la rupture ou la fusion des tuyaux de terre. Il résulte de cette distillation, du zinc fondu, qui est de seconde qualité, et de nouvelles poussières qui renferment jusqu'à 0,010 de plomb. Ce métal est évidemment entraîné par volatilisation, et ce qui est singulier, c'est que, quoiqu'il soit beaucoup moins volatil que le zinc, il s'accumule dans la partie qui se condense dans le tuyau antérieur, tandis que le zinc à demi fondu qui se dépose dans le tuyau immédiatement adapté au vase distillatoire n'en contient presque pas.

2°. *Minerais calcinés* et *grillés*. — On n'emploie comme *minerais de zinc* que le carbonate ou calamine, et le sulfure ou blende. On calcine la calamine pour en expulser l'acide carbonique et pour la rendre tendre et plus facile à réduire en poudre. La calamine de Limbourg, près de Liége, calcinée et blutée, contient :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de zinc..... ..... | 0,647 | 0,997 |
| —— de fer..... | 0,083 | |
| Acide carbonique et eau..... | 0,072 | |
| Sable et silice combinée..... | 0,195 | |

Jamais on n'y a observé de galène; mais comme le zinc qu'on en extrait contient toujours un peu de plomb, elle doit renfermer une certaine quantité de carbonate de ce métal.

Grillage. Il est de toute nécessité de griller la blende pour en expulser le soufre : on la transforme par là en oxide qu'on réduit ensuite comme la calamine. Le grillage a été pratiqué jusqu'à présent dans des fours à réverbère ; il ne présente aucune difficulté ; et lorsqu'il est

Digitized by Google

exécuté avec soin, il ne reste presque pas de sulfure non décomposé. — A Kloster, dans le pays des Grisons, on a imaginé pour désulfurer la blende, d'en faire des briques avec de la chaux vive, de cuire lentement ces briques dans des fours prismatiques ordinaires, et d'achever ensuite de les griller dans des fours à réverbère accolés aux fourneaux de réduction et chauffés par la flamme de ces derniers. La matière grillée ne contient effectivement plus de sulfure; mais elle renferme 0,10 à 0,15 de sulfate de chaux qui se produit pendant le grillage. Ce procédé n'offre aucun avantage, l'addition de la chaux est superflue, et n'est propre qu'à occasioner un surcroît de dépense. — M. l'ingénieur Varin a essayé de griller la blende en morceaux en la chauffant dans des fours prismatiques semblables aux fours à chaux. Ce moyen lui a parfaitement réussi, et comme il n'exige que très peu de combustible, parce que la combustion du soufre entretient presque seule la température nécessaire, et qu'il n'occasione presque aucune dépense de main-d'œuvre, il est très économique, et permet d'exploiter les blendes presque avec autant de profit que la calamine. Après le grillage les morceaux sont transformés en oxide sur une certaine épaisseur; la partie grillée se détache sous le moindre choc, et le résidu de blende non altérée doit être soumis à une nouvelle opération.

3°. *Résidus provenant du traitement des minerais.* — Pour extraire le zinc de ses minerais on mêle ceux-ci, après qu'ils ont été calcinés ou grillés, et réduits en poudre impalpable sous des meules, avec de la poussière de charbon ou de coke, et l'on chauffe le mélange à une forte chaleur blanche dans des tuyaux de terre qui sont disposés de manières diverses dans des fourneaux à vent plus ou moins spacieux. L'oxide de zinc libre se réduit et se condense dans des tuyaux extérieurs; mais l'oxide qui est combiné avec la silice, et le métal qui n'a pas été désulfuré par le grillage, restent dans les tuyaux avec l'excès de charbon et les matières terreuses, etc., dont les minerais étaient

Digitized by Google

mélangés. L'oxide de fer est réduit à l'état métallique, et se trouve disséminé en grains non fondus dans les résidus terreux. Ceux-ci sont pulvérulens ou très faiblement agglomérés.

Lorsqu'on se sert de minerais de zinc pour préparer immédiatement le laiton, on les mêle avec du charbon et avec du cuivre rouge, et l'on chauffe le mélange dans des creusets. Le laiton se fond et tombe au fond des creusets; toutes les matières étrangères surnagent le bain métallique à l'état de sable grossier. Ce sable contient des grains de fer métallique, parce que ce métal ne se combine pas avec le laiton. Voici la composition de quelques résidus provenant de la préparation du zinc et du laiton.

Composition.

| | Zinc. | | Laiton. | |
|---|---|---|---|---|
| | Liége. (1) | Iserlhône (2) | Calamine (3) | Blende. (4) |
| Zinc et oxide de zinc. . . . . | 0,086 | 0,512 | ..... | ..... |
| Fer métallique et oxide. . . . | 0,100 | 0,026 | 0,078 | 0,068 |
| Silicate de zinc. . . . . | 0,575 | ..... | 0,655 | ..... |
| Blende non grillée. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,668 |
| Plomb. . . . . | trace. | 0,020 | 0,005 | trace. |
| Laiton. . . . . | ..... | ..... | 0,025 | ..... |
| Oxide de manganèse. . . . . | ..... | 0,004 | ..... | ..... |
| Sable et argile. . . . . | 0,190 | 0,434 | 0,237 | 0,239 |
| Charbon. . . . . | 0,049 | ..... | ..... | 0,025 |
| | 1,000 | 0,996 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Résidu sableux de l'usine à zinc de Liége*, dans laquelle on traite la calamine de Limbourg.

(2) *Résidu sableux de l'usine à zinc d'Iserlhône* (Grand-Duché du Rhin), dans laquelle on traite des calamines qui ne sont pas mêlées de silicate [ n^os (10) et (11), p. 584]. Ce résidu provient d'une opération qui avait rendu peu de zinc; il paraît que le métal réduit s'était en grande partie condensé dans le tuyau distillatoire.

(3) *Résidu sableux provenant de la fabrique de laiton de Jemmappes* (Belgique), dans laquelle on emploie habituellement la calamine de Limbourg.

Digitized by Google

(4) *Résidu sableux provenant d'une opération faite à Jemmappes,* dans laquelle on avait employé la blende de Pontpeau grillée.

Les résidus de l'usine de Kloster, dans laquelle on traite de la blende mêlée de chaux et grillée, contiennent une assez forte proportion de sulfure de calcium.

4°. *Sublimés des fourneaux.*—Lorsqu'on traite dans les hauts-fourneaux des minerais de fer qui contiennent du zinc, soit à l'état d'oxide, soit à l'état de sulfure, ce métal est volatilisé, et il n'en reste pas dans la fonte; mais il n'est pas entraîné en totalité hors du fourneau avec les gaz qui résultent de la combustion : sa vapeur se brûle lorsqu'elle arrive dans l'espace qu'occupe la dernière charge, et qui se vide périodiquement, et l'oxide qui se forme se dépose sur les parois de la cheminée du fourneau, refroidie par les matières dont se composent les charges, à 2 ou 3 mètres au-dessous du gueulard. Le dépôt s'accroît peu à peu, et finit par devenir tellement épais que, si de temps à autre on n'avait pas soin de le détacher et de l'extraire avec des ringards, il pourrait ou obstruer le fourneau ou tomber par morceaux dans la cuve et occasioner de grands désordres. On donne à ces sortes de dépôts le nom de *cadmies.* On les recueille avec soin, et on les emploie pour préparer le zinc ou le laiton. Ils sont plus riches que les meilleurs minerais; mais ils ont le défaut de contenir beaucoup de plomb. Ces cadmies sont compactes, très pesantes, fortement agglomérées, formées de couches concentriques mamelonnées, à grains cristallins et d'un gris tirant sur le verdâtre. On y remarque quelquefois de l'oxide cristallisé sous des formes régulières. Quelquefois aussi elles sont çà et là colorées en rouge par du minium ou mélangées de grenailles de plomb métalliques.

Le zinc pulvérulent, dont il a été parlé plus haut, est mélangé d'une assez grande proportion d'oxide. Lorsqu'on le distille, cet oxide reste dans les tuyaux de terre. Il est pulvérulent et d'un vert de réséda assez

Digitized by Google

agréable. On s'en sert à cause de cela, comme couleur, dans la peinture en bâtiment. Il est de même nature que les cadmies des hauts-fourneaux, comme on va le voir par les analyses suivantes.

| | Nider-brunn. (1) | Namur. (2) | Namur. (3) | Ancram. (4) | Liége. (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de zinc. . . . . | 0,866 | 0,910 | 0,870 | 0,935 | 0,925 |
| —— de plomb . . . | 0,088 | 0,051 | 0,049 | ..... | 0,010 |
| Protoxide de fer. . . . | 0,030 | 0,016 | 0,036 | 0,035 | 0,035 |
| Sable. . . . . | 0,010 | 0,018 | 0,034 | ..... | 0,030 |
| Charbon . . . . . | ..... | 0,010 | 0,006 | 0,010 | ..... |
| | 0,994 | 1,005 | 0,995 | 0,980 | 1,000 |

(1) *Cadmie des hauts-fourneaux de Niederbrunn.*

(2) (3) *Cadmie des hauts-fourneaux de Namur.*

(4) *Cadmie du haut-fourneau d'Ancram*, comté de Columbie (État de New-York). (M. Torrey.) Sa p. s. est de 4192. On traite dans le fourneau d'Ancram des hématites qui contiennent de la blende.

(5) *Résidu de la distillation du zinc pulvérulent de Liége.*

La coloration de ces différentes substances est certainement due à du protoxide de fer; on ne sait pas de quelle manière ce métal s'y trouve introduit. Il y est retenu à l'état de protoxide par sa combinaison avec l'oxide de zinc; mais on peut le faire passer à l'état de peroxide par le grillage; la matière change alors de couleur et passe au jaune-paille plus ou moins foncé. On peut d'ailleurs aisément produire ces matières vertes en chauffant en vase clos de l'oxide de zinc pulvérulent avec de la limaille de fer très fine, et on les obtient d'une nuance d'autant plus foncée qu'on emploie plus de fer: ce métal est oxidé par l'oxide de zinc, et le zinc mis à nu se volatilise.

Digitized by Google

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Les *matières zincifères* qu'on peut avoir à soumettre aux essais par la *voie sèche* doivent être partagées en quatre classes, comme il suit : Classification.

Ire CLASSE. — *Matières zincifères* dans lesquelles le zinc est oxidé et non combiné avec la silice : ce sont, la *brucite*, *la franklinite*, le *carbonate anhydre*, l'*hydrocarbonate*, les *cadmies*, quelques *résidus* provenant de la préparation du zinc et du laiton, etc.

IIe CLASSE. — *Matières zincifères* dans lesquelles le zinc est oxidé, et combiné en tout ou en partie avec la silice : ce sont, la *calamine électrique*, le *silicate anhydre*, les *calamines communes*, et les *résidus* provenant de la préparation du zinc et du laiton avec ces dernières.

IIIe CLASSE. — *Matières zincifères* dans lesquelles le zinc est combiné en tout ou en partie avec du soufre : ce sont, les *blendes*, les *mattes très zincifères*, les *oxisulfures* qui se produisent dans quelques fourneaux, et les *résidus* provenant de la préparation du zinc et du laiton avec la blende.

IVe CLASSE. — *Alliages*.

Ire CLASSE. — *Distillation*. — Pour réduire l'oxide de zinc contenu dans les matières de cette classe, il suffit de les chauffer à une chaleur blanche après les avoir mélangées avec du charbon. Au moment où la réduction a lieu le zinc est à l'état de vapeurs ; ces vapeurs se condensent facilement, en sorte qu'il suffit d'opérer la réduction dans une cornue de forme ordinaire, pour que tout le zinc se dépose dans le col sans qu'il s'en perde la plus petite trace. Il semble donc au premier aperçu que rien ne soit plus simple à faire que l'essai d'une matière zincifère oxidée ; il n'en est pourtant pas ainsi. Il est aisé, à la vérité, de réduire l'oxide, mais il est très difficile de recueillir la totalité du zinc, et surtout de l'avoir tout entier à l'état métallique, et par suite de déterminer la proportion exacte du métal contenu dans la matière



Digitized by Google

soumise à l'essai. Cette difficulté tient, premièrement, à ce que le dépôt qu'il faut recueillir s'étend sur une grande surface, et qu'il adhère souvent très fortement aux parois de la cornue, en sorte qu'il est presque impossible de l'en détacher exactement; et, secondement, à ce que, comme il est de toute nécessité de tenir la cornue ouverte, l'air y a accès et ramène à l'état d'oxide les vapeurs qui arrivent jusque auprès de l'orifice du col. La proportion de zinc qui est oxidée est d'autant plus grande qu'on opère sur de plus petites masses; et elle est toujours très considérable dans les essais ordinaires qui se font sur 10 à 30 grammes de matière. Ce n'est donc pas en extrayant le zinc à l'état métallique des matières zincifères, pour en prendre le poids, qu'on peut faire un essai exact de ces matières. Nous allons néanmoins indiquer comment on opère cette extraction, parce qu'il peut être quelquefois utile de préparer du zinc pur avec de l'oxide, ou d'extraire d'un minerai donné une certaine quantité de zinc pour en examiner la qualité; et aussi parce qu'on peut, comme nous le montrerons, doser exactement le zinc sublimé dans l'opération, en le recueillant à un autre état qu'à l'état métallique.

Cornues.

Opération.

La distillation du zinc exige une température trop élevée pour qu'on puisse l'exécuter dans une cornue de verre même lutée : il faut se servir pour cela de cornues de terre bien cuites et imperméables aux gaz. Il n'est pas nécessaire de luter ces cornues lorsqu'elles sont de bonne qualité, et il y a avantage à ce qu'elles ne soient pas trop épaisses, parce qu'elles s'échauffent plus vite. Après qu'on a introduit la matière dans la cornue, de manière à tout faire descendre dans la panse, et en faisant en sorte que les parois du col n'en soient pas salies, on place celle-ci sur un fromage dans un fourneau à réverbère, auquel on adapte ensuite son laboratoire et son dôme, et par-dessus un tuyau d'environ 1 mètre de hauteur. Le col de la cornue doit saillir d'environ 1 décimètre hors du fourneau, et son orifice ne doit pas être trop étroit. Enfin on fixe au col, à l'aide d'un bouchon, une allonge droite

Digitized by Google

en verre, qui est destinée à recevoir les vapeurs de zinc qui pourraient s'échapper de la cornue, et à rendre l'accès de l'air dans celle-ci plus difficile. On chauffe graduellement jusqu'à ce que la cornue devienne blanche dans son intérieur; le zinc se réduit, se volatilise, et se condense dans le col, d'autant plus près de l'orifice que la chaleur est plus forte. Il faut de temps à autre observer l'état du col, parce que lorsqu'il est trop étroit il arrive assez souvent qu'il s'obstrue; lorque cela a lieu, il faut s'empresser de le déboucher en y introduisant une verge de fer par l'ouverture de l'allonge, sans quoi il pourrait y avoir explosion.

Quand l'opération est terminée on laisse refroidir l'appareil, on enlève la cornue, on la couche sur le côté, et on la casse avec précaution, afin que les particules de zinc qui auraient pu se condenser dans le dôme ne se mêlent pas, en se détachant, avec le résidu que contient la panse.

Si l'on a pour but seulement de préparer du zinc métallique, on recueille tout le dépôt qui se trouve dans le col, et on le fond dans un petit creuset, à une chaleur bien modérée, avec une certaine quantité de flux noir; mais si l'on veut doser le zinc, voici comment on peut y parvenir d'une manière exacte. On recueille le dépôt avec tout le soin possible; puis on casse le col en morceaux et l'on met de côté ceux de ces morceaux auxquels adhère encore un peu de zinc et d'oxide; on les fait digérer à chaud dans de l'acide nitrique, qui dissout ces substances, et on les lave avec soin; on met aussi un peu d'acide nitrique dans l'allonge de verre, si l'on y aperçoit quelques traces de dépôt zincifère; on verse tout l'acide qui a servi à nettoyer les morceaux du col de la cornue et l'allonge, sur le dépôt qui a été recueilli mécaniquement, et l'on en ajoute de nouveau, si cela est nécessaire pour que tout se dissolve. On rapproche la dissolution, et lorsqu'elle est réduite à un très petit volume, on la transvase dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on l'évapore à siccité avec précaution pour éviter les projections, et l'on chauffe graduellement jusqu'au rouge. Par ce moyen le nitrate se dé- Dosage.



Digitized by Google

compose et se transforme en oxide, et l'on a le poids de cet oxide en pesant la capsule ; les quatre cinquièmes du poids de l'oxide donnent la proportion exacte du zinc métallique contenu dans la matière soumise à l'essai.

*Dosage par différence* — Ce moyen d'essai est long et compliqué. Il y en a heureusement de beaucoup plus simples et qui sont en même temps au moins aussi exacts. Ils se réduisent à doser l'oxide de zinc par différence, en prenant le poids de toutes les substances avec lesquelles il se trouve mélangé. On peut procéder de deux manières : 1°. à une température moyenne, 2°. à la haute température des essais de fer. Dans tous les cas il faut commencer par expulser ou par doser toutes les substances volatiles que la matière à essayer peut contenir. S'il y a de l'eau ou de l'acide carbonique, on les dose par simple calcination. S'il y a mélange de charbon, comme cela se rencontre dans plusieurs produits d'art, il faut s'en débarrasser par un grillage.

Température moyenne.

Quand on veut faire l'essai à une température moyenne, on réduit la matière en poudre très fine ; on la mêle exactement avec 15 ou 20 p. 100 de son poids de charbon de bois également bien pulvérisé ; on tasse fortement le mélange au fond d'un creuset de terre par-dessus lequel on met un couvercle non luté, et l'on chauffe rapidement ce creuset jusqu'à une forte chaleur blanche. Lorsqu'il ne se dégage plus aucune vapeur de zinc on laisse refroidir, et l'on recueille le résidu, qui doit être pulvérulent ; mais comme il est mélangé d'une certaine quantité de charbon, on le grille pour brûler celui-ci, et on le pèse ensuite. Il est évident que la perte éprouvée dans l'essai représente la proportion de l'oxide de zinc. Le charbon introduit à la vérité dans le résidu une certaine quantité de cendre ; mais la quantité en est très petite et doit être négligée : on pourrait au reste la calculer.

Haute température.

En faisant un essai de la manière qui vient d'être décrite, on peut avoir à craindre qu'il ne reste une certaine quantité d'oxide dans le résidu, ou qu'une partie de ce résidu n'adhère au creuset et ne puisse en être exactement détachée ; de plus, il existe toujours quelque in-

Digitized by Google

certitude sur l'état d'oxidation dans lequel se trouve le fer que peut contenir la matière après le grillage. Aucun de ces inconvéniens ne peut se présenter lorsqu'on fait l'essai à une haute température. Ce mode est le plus exact de tous et ne laisse rien à désirer.

Les essais de zinc à une haute température se font absolument de la même manière que les essais de fer. On chauffe la matière dans un creuset brasqué, avec addition de substances fixes propres à faire fondre les gangues mêlées à l'oxide de zinc, si ces gangues ne sont pas fusibles par elles-mêmes. On pèse le culot, qui se compose d'une scorie vitreuse et de grenailles de fer; on recueille ces grenailles, on en prend le poids, et l'on a par différence celui de la scorie; on ajoute au poids de la fonte le poids de l'oxigène que le fer a dû perdre dans l'opération, et en retranchant du poids de la matière le poids du culot total et de l'oxigène ainsi calculé, on a la proportion d'oxide de zinc réduit dans l'essai. D'un autre côté, en retranchant du poids de la scorie le poids du flux ajouté, on a la proportion des substances terreuses et des oxides irréductibles qui étaient mélangés à l'oxide de zinc. Tableau.

On peut disposer ces résultats en tableau de la manière suivante : Soient $m$ le poids du minerai cru, $n$ le poids du minerai calciné, $r$ le poids du fondant ajouté, $f$ le poids de la fonte, $s$ le poids de la scorie, $o$ le poids de l'oxigène combiné avec le fer, calculé d'après le poids de la fonte, $z$ le poids de l'oxide de zinc; on pourra écrire :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $m$ minerai cru = minerai calciné..... | | | | $n$ |
| $r$ fondans fixes..... | | | | $r$ |
| | | | | $n+r$ |
| ont donné.. Fonte.. | $f$ | Total. | $f+s$ | $f+s+o$ |
| Scorie.. | $s$ | Oxigène. | $o$ | |
| | | Oxide de zinc | $n+r-f-s-o$ | |
| Fondant ajouté.... | $r$ | | | |
| Matières terreuses.. | $s-r$ | | | |

Digitized by Google

EXEMPLE. — 1°. *Minerai de fer zincifère d'Anglar*, près de Liége.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | minerai cru = minerai calciné..... | 8g,33 |
| 1 | kaolin traité par les acides..... | 1,00 |
| 0,7 | marbre = chaux..... | 0,40 |
| | | 9,73 |

ont donné, Fonte. 4g,53 } Total. 6,13 } Total. 8,07
Scorie. 1,60 } Oxigène. 1,94 }
Oxide de zinc. 1,66

Fondans ajoutés.. 1,40
Matières terreuses. 11,20

Ce résultat a été confirmé par la *voie humide*.

2°. *Franklinite*. (*Voy*. p. 235.)

| | | |
|---|---|---|
| 10g | franklinite..... ..... | 10g,00 |
| 7 | verre terreux..... | 7,00 |
| | | 17,00 |

ont donné, Fonte. 4g,60 } Total. 12,87 } Total. 14,87
Scorie. 8,27 } Oxigène. 2,00 }
Oxide de zinc. 2,13

Fondant ajouté... 7,00
Matières étrangères. 1,27

La matière étrangère est du protoxide de manganèse pur; mais comme ce métal est dans le minerai à un degré d'oxidation plus élevé, il en résulte que la proportion d'oxide de zinc déterminée par l'essai doit être un peu exagérée; effectivement, par la *voie humide* on n'en trouvera que 0,17 à 0,18.

II^e CLASSE. — *Matières zincifères silicatées*. — Les silicates de zinc sont irréductibles par le charbon seul; mais lorsqu'on les met en contact avec des substances qui ont la faculté de se combiner avec la silice, ils se réduisent complètement, même à une température moyenne. Tous les moyens d'essai que nous avons donnés pour les matières de la première classe s'appliquent aux

Digitized by Google

matières silicatées, avec cette seule différence que pour celles-ci, au lieu de les mêler seulement avec du charbon, il faut y ajouter un réactif à la fois fondant et réductif.

Quand on veut extraire du zinc des matières silicatées, par distillation, le meilleur réactif à employer est le flux noir; mais pour éviter d'employer une trop grande proportion de ce flux, ce qui obligerait de se servir de cornues volumineuses, il convient d'y ajouter du charbon en poudre : 1 partie de flux noir et $\frac{1}{6}$ de charbon déterminent la réduction complète des matières silicatées les plus riches. On réussirait probablement à opérer la même réduction en grand en substituant la chaux caustique aux alcalis. Flux noir.

Quant aux essais à une haute température, ils se font avec addition de chaux et d'alumine, ou de chaux et de magnésie, pour les silicates purs; mais dans beaucoup de cas ces silicates sont mélangés de diverses matières terreuses, et fondent très bien sans addition. Terres.

III^e CLASSE. — *Matières zincifères sulfurées.* — Pour essayer ces matières on peut les griller et les traiter ensuite comme les matières oxidées, ou bien en séparer immédiatement le zinc. Le grillage du sulfure de zinc ne présente aucune difficulté, et lorsqu'il est fait avec soin il ne reste dans la matière grillée ni soufre ni acide sulfurique. La seule précaution qu'il soit nécessaire de prendre est de ménager la chaleur au commencement de l'opération, pour qu'il n'y ait pas agglomération lorsque la matière est mélangée d'une certaine quantité de sulfure de fer, ainsi que cela a souvent lieu. Vers la fin on donne un coup de feu pour décomposer le peu de sulfate qui aurait pu se former. Il faut se garder d'y ajouter du charbon, non-seulement parce que cela n'accélérerait pas l'opération, mais surtout parce qu'il pourrait en résulter qu'il se réduirait un peu d'oxide de zinc, et qu'on éprouverait des pertes. Grillage.

Pour doser directement le zinc contenu dans une matière sulfurée, on chauffe cette matière, dans un creuset brasqué, à la chaleur de 150°, avec addition de fer métal- Dosage.

Digitized by Google

lique en quantité suffisante pour absorber tout le soufre, et l'on détermine la proportion du zinc d'après la perte de poids qui a lieu dans l'essai, cette perte étant due tout entière au zinc métallique que le fer met en liberté, et qui se volatilise. Il importe dans ces sortes d'essais de recueillir les matières fixes avec la plus scrupuleuse exactitude : pour que cela puisse se faire, il faut que ces matières soient fusibles et aient la faculté de se réunir en un culot bien agglomeré. On remplit ces conditions en ajoutant un fondant fixe (verre terreux) à la substance à essayer. Il faut employer un pareil fondant, lors même que la substance à essayer ne renferme pas de gangues terreuses, afin de faciliter la réunion des grenailles métalliques de fer et de sulfure de fer en un seul culot.

Fondant.

*Préparation du laiton.* — Le cuivre ayant une grande affinité pour le zinc, et retenant en combinaison une proportion assez considérable de ce métal à une température élevée, on a long-temps pensé qu'on pouvait profiter de cette propriété pour faire l'essai des matières zincifères, et qu'il suffisait pour cela de chauffer ces matières avec de la poudre de charbon et un excès de cuivre métallique ; mais des expériences précises ont prouvé que quelque excès de cuivre qu'on emploie, il se volatilise toujours une quantité considérable de zinc au moment où la réduction a lieu. On ne peut donc pas faire un essai, même approximativement, par ce moyen. Néanmoins il est nécessaire que nous le fassions connaître, parce que quand on se propose d'employer une matière zincifère pour fabriquer du laiton en grand, il peut être bon de faire préalablement la même préparation en petit, pour reconnaître les qualités et les défauts que l'alliage pourra avoir.

On peut faire du laiton avec une matière zincifère quelconque. Lorsque cette matière est du genre de celles de la première classe, on la mêle exactement avec 0,30 à 0,40 de charbon de bois, après l'avoir réduite en poudre impalpable ; on tasse le mélange au fond d'un creuset, on met par-dessus du cuivre rouge très pur, en limailles ou en fil découpé en petits morceaux ;

Digitized by Google

on remplit le creuset de charbon, on le bouche avec son couvercle, et on le chauffe graduellement dans un fourneau qui puisse produire une température d'au moins 60° p. Quand il ne se dégage plus aucune vapeur on retire le creuset, on le laisse refroidir, on le vide et on lave la matière pour en extraire le laiton en grenailles qu'elle contient. Si quelques parties se trouvaient agglomérées il faudrait les piler, les passer au tamis de soie et laver la poussière; la plus grande partie se réduirait en lamelles sous le pilon et resterait sur le tamis. En retranchant du poids du laiton le poids du cuivre rouge employé l'on a la quantité de zinc qui est entrée dans l'alliage. Cette quantité est d'autant plus grande par rapport à la matière essayée qu'on emploie plus de cuivre; cependant il ne paraît pas possible d'extraire d'une matière zincifère, par le moyen du cuivre, plus du tiers du zinc qu'elle contient. Au contraire le laiton est d'autant plus chargé de zinc que la proportion de cuivre employée est moindre; mais quelque petite que soit cette proportion, l'alliage ne contient jamais plus du quart de son poids de zinc, et le plus souvent il n'en contient que le cinquième. Il suit de ce que nous venons de dire, que lorsqu'on se propose d'extraire la plus forte proportion possible de métal d'une matière zincifère, il faut mêler à celle-ci une grande quantité de cuivre. On peut évaluer cette quantité à 3 p. pour une matière très riche, et 1 p. pour une matière pauvre. Quand on veut au contraire obtenir du laiton très chargé de zinc il faut réduire la quantité de cuivre employée à 1 p. pour une matière riche, et à $\frac{1}{3}$ p. pour une matière pauvre.

On peut substituer l'oxide de cuivre au cuivre métallique, et mélanger alors intimement toutes les matières; mais le résultat n'est pas plus avantageux que celui qu'on obtient en procédant comme nous l'avons indiqué.

Lorsque la matière zincifère contient du plomb, de l'étain ou d'autres métaux aisément réductibles, ces métaux s'allient avec le laiton : le fer cependant fait ex-

Digitized by Google

ception, et ne s'y combine pas, du moins à la température de 60°. Si l'on voulait préparer du laiton pur avec une matière zincifère ainsi mélangée de substances métalliques, on y parviendrait aisément en suivant le procédé que voici, qui est dû à Crammer. On pétrit la matière zincifère avec de la poussière de charbon et de l'argile; on tasse fortement le mélange au fond d'un creuset, on place le cuivre par-dessus; on remplit de charbon, et l'on chauffe comme à l'ordinaire. Le zinc en vapeur se combine avec le cuivre; le laiton se fond; mais comme il ne peut pas traverser le mélange argileux, qui a acquis de la consistance par la calcination, il ne se trouve pas en contact avec les métaux étrangers, et il ne peut contenir que la petite quantité de ces métaux qui est volatilisée à la faveur du zinc.

Matières silicatées.

Pour préparer du laiton avec des matières zincifères silicatées il faut les fondre dans un creuset avec du flux noir, du charbon et du cuivre rouge ou de l'oxide de cuivre : l'alcali est indispensable pour décomposer le silicate.

Matières sulfurées.

Quant aux matières sulfurées, elles peuvent être employées pour préparer du laiton, soit après grillage, soit directement. Lorsqu'elles ont été grillées on les traite comme les matières oxidées. Pour les employer crues on les chauffe à la chaleur rouge avec deux à deux fois et demie leur poids de deutoxide de cuivre, et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux; on détache la matière du creuset, on la pile, et on la fond dans le même creuset avec trois fois son poids de flux noir ordinaire ou avec une moindre proportion d'un flux alcalin plus chargé de charbon.

Grillage.

Cuivre et flux noir.

On peut obtenir du laiton avec les matières zincifères sulfurées, plus simplement encore. Il suffit pour cela de chauffer ces matières avec du cuivre rouge et du flux noir; mais une partie du cuivre passe à l'état de sulfure et reste dans la scorie, combinée avec du sulfure de potasse et du sulfure de zinc; en sorte qu'on ne peut pas, d'après le poids du culot, calculer la proportion de zinc qu'il renferme.

Digitized by Google

Si au lieu de se servir de creusets pour préparer le laiton on faisait l'opération dans des cornues, on pourrait sans difficulté obtenir à la fois une certaine quantité de cet alliage, et du zinc métallique.

IV^e CLASSE. — *Alliages.* — Les seuls alliages de zinc qui aient de l'importance sont ceux qu'il forme avec le cuivre, avec l'étain et avec le fer. Pour les essayer par *voie sèche*, il faut les fondre dans un creuset brasqué, à 150°, avec une certaine quantité de verre terreux, et calculer la proportion de zinc d'après la perte de poids qui a lieu dans l'essai. Cependant il faut se souvenir que le cuivre en retient toujours une certaine quantité. Fondant.

Pour analyser l'alliage de zinc et de fer par la *voie humide*, on le fait dissoudre dans l'eau régale; on étend d'eau, on sursature la liqueur d'ammoniaque, qui dissout l'oxide de zinc et précipite le peroxide de fer; on filtre celui-ci, et on le lave d'abord avec de l'ammoniaque, et ensuite avec de l'eau; on le sèche, on le calcine, et d'après son poids on calcule la proportion du fer métallique, et par différence celle du zinc. — On peut aussi, quand on a quelque habitude des opérations docimasiques, verser dans la dissolution nitro-muriatique du carbonate de soude, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle soit complètement décolorée; de cette manière on ne précipite que l'oxide de fer. On fait bouillir ensuite la liqueur filtrée, avec un excès de carbonate alcalin, et l'on en précipite ainsi tout l'oxide de zinc. Voie humide.

Digitized by Google

# CHAPITRE XXIII.

## DU CADMIUM.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Découverte. Le *cadmium* a été découvert, en 1817, par M. Hermann de Magdebourg, et par M. Stromeyer, dans les sublimés de zinc des usines de la Silésie et dans les préparations de zinc d'une pharmacie; depuis on l'a rencontré dans plusieurs minerais de zinc, mais seulement en petite quantité. M. Stromeyer a fait connaître ses principales propriétés.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le *cadmium* est d'un blanc presque aussi pur que l'étain; il a beaucoup d'éclat, et il prend un très beau poli. Sa texture est compacte, et sa cassure est crochue ou fibreuse : — il cristallise facilement en octaèdres réguliers, et quand il a été refroidi en masse il présente à sa surface l'apparence de feuilles de fougère, comme l'antimoine. — Il est mou, mais moins que l'étain; il tache les corps comme le plomb. Il est flexible, et fait entendre un cri comme l'étain, lorsqu'on le ploie. On peut le réduire en feuilles minces et en fils très fins; cependant il s'écaille çà et là par une percussion soutenue. Il a plus de ténacité que l'étain. — La p. s. du cadmium fondu est de 8,60, et celle du cadmium écroué de 8,69. — Il se fond à une température bien inférieure au rouge. Il se volatilise à un degré de chaleur très peu supérieur à celui de l'ébullition du mercure; il est par conséquent beaucoup plus volatil que le zinc : ses vapeurs n'ont aucune odeur; elles se condensent en gouttes qui présentent à leur surface une apparence de cristallisation non équivoque.

Fusibilité. Volatilité.

Digitized by Google

On ne connaît jusqu'ici qu'un oxide de cadmium.

Ce métal est aussi peu altérable à l'air, à la température ordinaire, que l'étain. A l'aide de la chaleur il brûle très facilement comme le zinc, et il produit une fumée épaisse, inodore, d'un brun jaunâtre, et un oxide de même couleur. — Il décompose l'eau pure à l'aide de la chaleur : il peut la décomposer à la température ordinaire ; mais seulement à la faveur des acides puissans. — L'acide nitrique le dissout très facilement même à froid. L'acide sulfurique étendu le dissout avec dégagement de gaz hydrogène, mais lentement. Il en est de même de l'acide muriatique. L'acide acétique l'attaque aussi, mais facilement, même avec le secours de la chaleur. — Il est oxidé par le nitre et par les carbonates alcalins. — Il se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. Il absorbe le chlore gazeux, et le chlore liquide le dissout. — Il peut s'allier avec un très grand nombre de métaux ; mais il se sépare de la plupart de ses alliages à une température assez peu élevée.

Air. Eau. Acides. Sels. Gazolites. Métaux.

Son atome pèse 696,769. Cd.

## ARTICLE II — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

L'*oxide de cadmium* est tantôt d'un jaune brunâtre, tantôt d'un brun clair et tantôt d'un brun foncé ou noirâtre, suivant les circonstances dans lesquelles il a été obtenu, et son état de cohésion. — Sa p. s. est de 8,18. — Il est insipide et inodore. — Il ne se fond ni ne se volatilise. — Le charbon et les combustibles le réduisent avant la chaleur rouge avec une extrême rapidité. — Un grand nombre de métaux, et le zinc entre autres, le réduisent aussi. — Il joue le rôle d'une base assez forte, et peut se combiner avec tous les acides. — Il est insoluble dans les alcalis fixes ; mais il se dissout dans l'ammoniaque, qui le fait devenir blanc d'abord, en le changeant en hydrate ; il se précipite en totalité de cette dissolution par l'ébullition. Il n'est pas soluble dans le

Caractères.

Digitized by Google

Flux. carbonate d'ammoniaque. — Au chalumeau il n'éprouve pas d'altération sur la feuille de platine. Il se réduit promptement sur le charbon, et il se recouvre d'un sublimé pulvérulent rouge ou jaune-orange ; ce caractère est excellent pour reconnaître la présence du cadmium dans un minerai de zinc : le cadmium se volatilise avant que l'oxide de zinc commence à se réduire. L'oxide de cadmium se dissout en grande quantité dans le borax et donne un verre transparent qui devient opaque ou blanc d'émail quand il est saturé ; lorsqu'on expose ce verre au feu de réduction le cadmium se réduit. Les mêmes phénomènes se produisent avec le sel de phosphore. Avec la soude il n'y a pas fusion. — L'*hydrate de cadmium* est blanc. Il attire promptement l'acide carbonique de l'air, et la chaleur en expulse l'eau très facilement.

Composition. L'oxide de cadmium est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cadmium... | 0,8745 | — | 100 | $\dot{C}d$ |
| Oxigène..... | 0,1255 | — | 14,35 | |

Préparation. On l'obtient aisément en calcinant le nitrate.

## § 2. — Sels.

Les *sels de cadmium* sont incolores, leur saveur est acerbe et métallique ; ils sont en général solubles et cristallisables. — Les alcalis fixes en précipitent de l'hydrate gélatineux, insoluble dans un excès d'alcali. — L'ammoniaque y forme un précipité semblable, soluble dans un excès d'alcali ; mais lorsqu'on fait bouillir la liqueur tout l'oxide se dépose. — Les carbonates alcalins en précipitent du carbonate anhydre blanc, et insoluble dans un excès du précipitant.—L'acide oxalique en précipite de l'oxalate blanc soluble dans l'ammoniaque. — L'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfates alcalins en précipitent du sulfure d'un très beau jaune anhydre, insoluble dans les hydro-sulfates et dans l'ammoniaque, mais soluble dans l'acide muriatique concentré. — Le prussiate de potasse jaune y forme un précipité blanc, et le prussiate rouge un précipité jaune ; ces deux précipités sont solubles dans l'acide muriatique. —

Digitized by Google

La décoction de noix de galle ne les trouble pas. — Le zinc et plusieurs autres métaux en précipitent le cadmium métallique sous forme de feuilles dendritiques. L'acide tartrique, ainsi que certaines substances organiques, empêche la précipitation du cadmium par la potasse caustique, mais non pas par le carbonate de potasse.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfure.* — Le *sulfure pulvérulent* est d'un jaune orangé très beau et très éclatant. — Il n'entre en pleine fusion qu'à la chaleur rouge-blanc, et il cristallise par refroidissement en lames micacées transparentes d'un très beau jaune; tant qu'il est chaud il paraît brun ou cramoisi. — Il paraît être fixe. — Il se grille aisément. — Il se dissout, même à froid, dans l'acide muriatique concentré, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré; mais il n'est attaqué que très difficilement, même à l'aide de la chaleur, par le même acide étendu d'eau. L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent rapidement. — Il contient : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cadmium... | 0,776 | — | 100 | Cd |
| Soufre..... | 0,224 | — | 28,87 | |

On ne l'obtient que difficilement en chauffant du soufre avec le métal; mais aisément, au contraire, en réduisant l'oxide par le soufre, ou en précipitant un sel de cadmium par l'hydrogène sulfuré. Il est probable que cette substance sera un jour employée dans les arts comme couleur. Elle se mêle très bien avec les blancs. Préparation.

*Sulfate.* — Le *sulfate neutre* cristallise en gros prismes droits rectangulaires, transparens, ressemblant au sulfate de zinc. Il est très soluble et efflorescent. Il perd facilement son eau de cristallisation par la calcination; mais il ne se décompose que difficilement. La chaleur rouge le change en un sous-sel qui se dissout lentement dans l'eau, et qui cristallise en paillettes. — Le sel neutre renferme : Caractères. Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide de cadmium. | 0,614 |
| Acide sulfurique... | 0,386 |

et il contient 0,257 d'eau.

Digitized by Google

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés* et *azotés*.

*Phosphure.* — Le *phosphure* est gris, peu métallique, très aigre, extrêmement réfractaire. — Mis sur un charbon ardent il brûle avec une flamme phosphorique très belle, et il se change en phosphate. — L'acide muriatique le dissout avec dégagement de gaz hydrogène phosphoré.

*Phosphate.* — Le *phosphate* est pulvérulent, insoluble dans l'eau; fusible en verre transparent avant la chaleur rouge-blanc. — Il est composé de :

| | |
|---|---|
| Oxide de cadmium..... | 0,692 |
| Acide phosphorique..... | 0,308 |

*Nitrate.* — Le *nitrate* cristallise en prismes ou en aiguilles ordinairement groupés en rayons. Il est déliquescent. — Il contient :

| | |
|---|---|
| Oxide de cadmium... | 0,540 |
| Acide nitrique..... | 0,460 |

et il renferme 0,234 d'eau de cristallisation.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés*.

Caractères. *Chlorure.* — Le *chlorure* est en masse feuilletée, transparente, nacrée, et douée d'un éclat un peu métallique. A l'air il perd son éclat, et se résout en une poudre blanche. — Il se fond avant la chaleur rouge, et à une température un peu plus élevée il se sublime, et se condense sur les corps froids en petites lames micacées. — Il est très soluble, et sa dissolution fournit par évaporation de petits prismes quadrangulaires transparens, très efflorescens, qui sont du chlorure hydreux. Ces cristaux perdent leur eau à une forte chaleur sans que le chlorure se décompose. — Le chlorure est composé de :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cadmium... | 0,614 | $Cd\,Cl^2$ |
| Chlore..... | 0,386 | |

*Brômure.* — Le *brômure* ressemble au brômure de zinc, mais il cristallise dans l'eau en aiguilles prismatiques qui sont efflorescentes. — Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Cadmium..... | 0,416 | $Cd\,Br^2$ |
| Brôme..... | 0,584 | |

Digitized by Google

*Iodure.* — L'*iodure* est soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool. Il cristallise en grandes et belles tables hexaédriques incolores, transparentes et inaltérables à l'air. Il se fond avec une extrême rapidité, et reprend le même aspect par le refroidissement. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Cadmium..... | 0,305 | Cd I² |
| Iode..... | 0,695 | |

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbonate.* — Le *carbonate de cadmium* est blanc, insoluble dans l'eau et dans les carbonates alcalins, même dans le carbonate d'ammoniaque. Il perd facilement son acide par la calcination. — Il ne contient pas d'eau, et il est composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide de cadmium... | 0,743 |
| Acide carbonique.... | 0,257 |

*Oxalate.* — L'*oxalate* est pulvérulent et insoluble.

*Acétate.* — L'*acétate* cristallise en petits prismes disposés en étoiles, permanens à l'air. il est très soluble.

*Tartrate.* — Le *tartrate* cristallise en petites aiguilles molles comme de la laine. Il est très peu soluble dans l'eau.

ARTICLE VII. — *Alliages.*

La plupart des *alliages de cadmium* sont d'un gris-blanc, et aigres. Quand on les expose à une haute température le cadmium se volatilise en totalité.

*Cuivre.* — L'*alliage de cadmium* et *de cuivre* est d'un blanc tirant un peu sur le jaune clair. Sa texture est à très petites lames. Il est très aigre. Dans la proportion de 0,01 le cadmium communique déjà beaucoup d'aigreur au cuivre. L'alliage se décompose entièrement à la température de la fusion du cuivre; à la chaleur rouge il retient 0,45 de cadmium.

*Mercure.* — Le *cadmium* s'unit très facilement avec le *mercure*, même à froid. L'amalgame est d'un blanc d'argent, à texture grenue et cristalline. On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres. Il est dur et très fragile. Sa densité



Digitized by Google

est plus grande que celle du mercure. Il fond à 75°. Il contient 0,217 de cadmium.

*Platine.* — *L'alliage de cadmium* et *de platine* est presque aussi blanc que l'argent, très cassant, à grains fins ; il ressemble extérieurement au cobalt arsenical. Il est très difficile à fondre. A la chaleur rouge il retient 0,576 de cadmium.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

*Minéraux.* — Le cadmium n'a été rencontré jusqu'à présent que mélangé en petite quantité dans les blendes à l'état de sulfure, et dans les calamines à l'état de carbonate. La plupart des blendes en renferment une trace ; la blende de Przibran en Hongrie, et la blende brune rayonnée de Bohème, qui sont les plus riches, n'en contiennent que 0,02 à 0,03. Il n'y en a pas la moindre trace dans la calamine de la Vieille-Montagne, près de Liége.

*Produits d'arts.* — Le *zinc métallique* ne renferme presque jamais de cadmium, parce que celui-ci étant plus volatil, et son oxide très facilement réductible, il se sublime dans le traitement métallurgique dès le commencement de l'opération. Ses vapeurs se brûlent dans l'air et viennent se déposer sous forme d'une poussière brune sur les corps environnans. Aussi est-ce en général dans les cadmies qu'on le recherche ; il y a de ces cadmies qui en renferment une grande proportion. M. Hérapath a trouvé que les premiers produits oxidés qui proviennent de la distillation de la calamine ou de la blende grillée à Bristol en contiennent jusqu'à 0,20 ; leur couleur est le brun terreux. — M. Apjohn dit avoir rencontré 0,05 d'oxide de cadmium dans une scorie qui provenait du traitement d'une galène en Irlande.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Moyen d'essai.* — Tout ce que nous avons dit des essais de zinc s'applique aux essais de cadmium ; mais lorsque

Digitized by Google

ces deux métaux se trouvent ensemble il n'y a aucun moyen de les séparer rigoureusement l'un de l'autre par la *voie sèche.*

*Préparation.* — Pour extraire le cadmium des blendes ou des fumées qui proviennent du traitement des minerais de zinc, on dissout les blendes après grillage et les fumées immédiatement, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide muriatique. On étend l'eau et l'on fait passer dans les liqueurs un courant de gaz hydrogène sulfuré : s'il y a du cuivre il se précipite le premier, et vers la fin il se précipite presque toujours une certaine quantité de zinc avec le cadmium : en fractionnant le dépôt il est très facile de recueillir la plus grande partie du cadmium à l'état de sulfure pur, et le reste se trouve mêlé dans le premier dépôt avec du sulfure de cuivre, et dans le dernier avec du sulfure de zinc. Pour le séparer soit du cuivre, soit du zinc, on redissout les sulfures dans l'eau régale, on précipite les métaux par un carbonate alcalin, et l'on fait digérer sur ce dépôt du carbonate d'ammoniaque qui ne dissout que le cuivre et le zinc. Quant au sulfure pur, on le dissout également dans l'eau régale ou dans l'acide nitrique; on précipite la liqueur par un carbonate alcalin et l'on calcine le dépôt. Enfin on réduit l'oxide en le chauffant avec ménagement dans une cornue de verre ou de terre, après l'avoir mélangé avec du noir de fumée ou toute autre matière charbonneuse ne contenant que peu de cendres.

On peut aussi précipiter le cadmium de ses dissolutions par le zinc métallique; mais il est toujours nécessaire de le redissoudre et de le purifier comme nous l'avons dit, pour l'avoir exempt de cuivre et de zinc.

---



Digitized by Google

# CHAPITRE XXIV.

## DU BISMUTH.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

Les Grecs et les Romains ne connaissaient pas le bismuth; mais Agricola en fait mention dans ses écrits. (1529)

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Ce métal est d'un blanc-gris un peu rougeâtre, très éclatant. Sa structure est lamelleuse à grandes lames. — On peut facilement l'obtenir cristallisé en trémies pyramidales qui dérivent du cube. — Il n'a ni saveur ni odeur. Lorsqu'il est parfaitement pur il jouit d'une certaine ductilité, et l'on peut même le ployer plusieurs fois sur lui-même avant de le rompre. M. Chandet dit qu'il fait alors entendre un cri semblable à celui de l'étain. Il est très peu tenace, et un peu moins dur que le cuivre. — Sa p. s. est de 9,822. — Il fond à la température de 247°; et il peut être coulé sur du papier sans le roussir. — Il est très volatil; à la température de 30° p. il répand dans l'air une fumée très visible : cependant on ne peut pas le distiller.

On connaît deux oxides de bismuth, et l'on soupçonne qu'il existe un suboxide. — Le bismuth ne s'oxide pas Air. dans l'air sec à la température ordinaire; mais il se ternit dans l'air humide. Il se convertit rapidement en oxide par le grillage; lorsqu'il est chauffé au rouge il brûle avec une petite flamme bleue et en répandant des vapeurs jaunes. Eau. — Il ne décompose l'eau ni à l'aide de la chaleur ni par Acides. l'intermédiaire des acides. — L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent facilement. L'acide muriatique et l'acide sulfurique étendus ne l'attaquent pas sensiblement; l'acide

Digitized by Google

sulfurique concentré le dissout à chaud, avec dégagement de gaz acide sulfureux. — Il réduit la litharge, du moins partiellement : avec 1 p. de bismuth et 2 p. de litharge on obtient 1 $\frac{1}{4}$ p. d'un alliage ductile de plomb et de bismuth, et une scorie cristalline entièrement semblable à la litharge, et composée d'oxide de plomb et d'oxide de bismuth. — Il détone avec le nitre et avec le chlorate de potasse. — Il se combine directement avec le soufre et avec le sélénium à l'aide d'une faible chaleur; la température s'élève considérablement pendant la combinaison. Il a très peu d'affinité pour le phosphore et pour l'arsenic. Lorsqu'on le chauffe dans le chlore gazeux il s'enflamme et se convertit en chlorure. Il décompose le sublimé corrosif à l'aide de la chaleur. — Il s'allie très bien avec la plupart des métaux. — Son atome pèse 1330,376. Bi.

Litharge. Sels. Gazolites. Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

1°. — Lorsqu'on laisse pendant long-temps du bismuth réduit en poudre fine exposé à l'air il se change en une substance d'un brun rougeâtre que l'on considère comme un *sous-oxide*. Le même composé se produit encore quand on grille du bismuth à une chaleur faible. Les acides transforment ce *sous-oxide* en métal et en oxide ordinaire.

2°. L'*oxide de bismuth* est d'un jaune olivâtre comme la gomme-gutte, ou vert-olive sombre, cristallin comme la litharge quand il a été fondu. — Il n'a ni odeur ni saveur. — Sa p. s. est de 8,211. — Il se fond et devient très liquide à la chaleur rouge, et il traverse les coupelles et les creusets poreux, comme la litharge. Il est fixe. — Il est facilement réduit par le charbon, l'hydrogène, le soufre et le chlore; mais il ne l'est pas par l'iode. — Au chalumeau il se réduit instantanément sur le charbon : le métal chauffé se sublime peu à peu, et laisse une auréole dont le bord est rouge ou orange; si l'on chauffe cette auréole au feu de réduction elle disparaît sans que la flamme se colore. Sur le platine il

Caractères.

Digitized by Google

fond en un verre jaunâtre; en chauffant fortement le verre il se réduit, et le bismuth perfore le platine. Avec le borax et le sel de phosphore il donne des verres transparens et incolores; lorsqu'on chauffe ces verres au dard intérieur le bismuth se réduit. Les substances avec lesquelles le bismuth a le plus de rapports par la manière dont il se comporte au chalumeau, sont l'antimoine et le tellure. — L'*hydrate de bismuth* est d'un beau blanc et inaltérable à l'air; il perd facilement son eau de combinaison par la chaleur, et il l'abandonne même lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau. — L'oxide et l'hydrate de bismuth se combinent aisément avec la plupart des acides. — Ils ne se combinent pas avec les alcalis; cependant l'ammoniaque dissout une petite quantité d'hydrate. Ils se dissolvent dans les huiles. — Lorsqu'on chauffe l'oxide avec du sel ammoniac, il se forme un chlorure double qui se volatilise, et qui se condense en une poudre blanche qui porte le nom de *fleurs argentines de bismuth*.

Composition. — D'après M. Lagerhjelm, l'oxide de bismuth est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bismuth... | 0,8986 | — | 100 | $\dot{\dot{\dot{B}}}i$ |
| Oxigène.... | 0,1014 | — | 11,28 | |

Préparation. On l'obtient en oxidant le bismuth fondu à l'air, ou en calcinant l'hydrate ou le nitrate. — On obtient l'hydrate en précipitant un sel par l'ammoniaque en excès.

Caractères. 3°. Le *peroxide* est de couleur puce foncée. Il se transforme en oxide jaune à une température voisine du degré d'ébullition du mercure. Il est réduit avec la plus grande facilité et sans détonation, par le charbon, le soufre, etc. — Les acides sulfurique, phosphorique et nitrique, le dissolvent plus ou moins facilement en en dégageant de l'oxigène; l'acide sulfureux gazeux ne l'attaque pas, mais en dissolution dans l'eau il le change en sous-sulfate. — Les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, ne l'attaquent pas, même à chaud. L'acide muriatique le transforme en oxi-chlorure; les alcalis fixes et l'ammoniaque sont sans action sur lui. Il a l'analogie la plus

Composition complète avec l'oxide puce de plomb. — Il est composé,

Digitized by Google

selon M. Stromeyer, de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bismuth.... | 0,855 | — | 100 | $Bi^1O_6$ |
| Oxigène..... | 0,145 | — | 16,9 | |

On l'obtient aisément en faisant bouillir de l'oxide préparé par *voie humide* avec une dissolution de chlorite alcalin ; la suroxidation n'aurait pas lieu à froid. Préparation.

§ 2. — Sels.

Les *sels de bismuth* solubles sont très peu stables : la plupart sont décomposés par l'eau, qui les transforme en sous-sels insolubles et en sels très acides solubles. Ils sont presque tous incolores. — Les dissolutions de bismuth sont précipitées en blanc par les alcalis, et par leurs carbonates ; avec le carbonate de potasse la précipitation est complète, mais le dépôt retient un peu de potasse ; avec le carbonate de soude la précipitation est incomplète ; il en est de même avec le carbonate d'ammoniaque, mais en abandonnant la liqueur à elle-même dans un lieu chaud, elle abandonne peu à peu tout l'oxide qu'elle retenait en dissolution. — Le carbonate de chaux les précipite complètement, même à froid. — L'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfates en précipitent tout le bismuth à l'état de sulfure noir. — L'acide hydriodique et les iodures alcalins y forment des précipités noirs-marrons d'oxi-iodure très solubles dans les iodures alcalins. — Le prussiate de potasse jaune les précipite en blanc : le précipité est insoluble dans l'acide muriatique ; — le prussiate rouge en jaune brun : le précipité est soluble dans l'acide muriatique. — Les phosphates alcalins les précipitent en blanc. — La décoction de noix de galle les précipite en jaune clair. — Le fer, le zinc, et tous les métaux très oxidables en précipitent le bismuth à l'état métallique sous forme d'une poudre noire, même dans les dissolutions acides. — L'acide acétique empêche les dissolutions de bismuth de se troubler par l'eau ; mais les substances organiques n'empêchent pas la précipitation du bismuth par l'eau et les réactifs. — L'acide oxa-

Digitized by Google

lique y forme lentement un précipité cristallin. — Le chrômate de potasse y forme un précipité jaune.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

Caractères. *Sulfure*. — Le *sulfure de bismuth* ressemble au sulfure d'antimoine. Il est d'un gris bleuâtre métallique, éclatant. Il cristallise en prismes tétraèdres aciculaires entrelacés. — Sa p. s. est de 7,50. — Il est très fusible, mais moins que le métal; au contraire il paraît être plus volatil. Il se mélange en toutes proportions avec le bismuth métallique, par fusion. Lorsqu'on le grille il bouillonne et répand de la fumée, qui se mêle avec le gaz acide sulfureux. — L'acide nitrique l'attaque aisément. — Il est réduit par le fer, etc. — Il est composé, selon M. Lagerhjelm, de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bismuth... | 0,8162 | — | 100 |
| Soufre..... | 0,1849 | — | 22,52 |

Il paraîtrait, d'après les expériences de Vauquelin, qu'il existe un sulfure qui renferme deux fois autant de soufre que le précédent.

Caractères. *Sulfates*. — Le *sulfate neutre* est d'un blanc de neige, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfurique. On peut le tenir chauffé au rouge naissant sans le décomposer; mais la chaleur blanche le décompose complètement. — On l'obtient aisément en chauffant du bismuth en poudre avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, évaporant à sec et chauffant au rouge pour chasser l'excès d'acide. — La dissolution acide de ce sel est décomposée par l'eau en un sel plus acide qui reste dans la liqueur, et en un sous-sel blanc et insoluble. — Ces deux sels sont composés comme il suit :

Préparation.

Composition.

| | Sel neutre. | | Sous-sel. |
|---|---|---|---|
| Oxide de bismuth.... | 0,6686 | — | 0,855 |
| Acide sulfurique..... | 0,3364 | — | 0,145 |

*Sulfite*. — Le *sulfite* est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide sulfureux.

*Séléniure*. — Le *séléniure* est d'un blanc argentin, cristallin, fusible à la chaleur rouge.

Digitized by Google

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *bismuth* et le *phosphure* ont très peu d'affinité l'un pour l'autre. Le phosphure est décomposé par la chaleur.

*Phosphate.* — Le *phosphate neutre* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide phosphorique, avec lequel il forme un sel acide susceptible de cristalliser. Il se dissout dans les acides forts sans se décomposer. Il est fusible et fixe.

*Arséniure.* — L'*arséniure* est décomposé presqu'en totalité par la chaleur, et le bismuth fondu retient tout au plus un vingt-cinquième de son poids d'arsenic. — Le *bismuth* rend l'arsenic très combustible : lorsqu'une fois l'arsenic bismuthique a été embrasé par le grillage il continue à brûler jusqu'à la fin après qu'on l'a retiré du feu, et lors même qu'on le met en contact avec un corps froid; un centième de bismuth peut communiquer cette grande combustibilité à l'arsenic.

*Arséniate.* — L'*arséniate* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide muriatique, difficilement fusible, et très aisément réductible en arséniure par le charbon.

*Nitrates.* — D'après M. Ménigaud, quand on dissout du bismuth dans de l'acide nitrique concentré il se forme de grands cristaux incolores transparens de sel neutre. Ces cristaux blanchissent à l'air sec, et tombent en déliquescence dans l'air humide. Ils sont solubles dans une très petite quantité d'eau; mais quand on les traite par quatre-vingts fois leur poids au moins de ce liquide ils sont complètement décomposés en un sel acide que l'eau n'altère plus et en un sous-sel qui est tout-à-fait insoluble. Ce sous-sel est pulvérulent et blanc, et porte les noms de *blanc de fard* ou de *magister de bismuth.* — Le *nitrate neutre,* chauffé dans un creuset de platine, se fond promptement dans son eau de cristallisation, bouillonne sans se boursoufler, et se dessèche en une masse blanche qui commence presque aussitôt à se décomposer, en laissant dégager beaucoup de vapeurs nitreuses; à la chaleur rouge la dé- Caractères.

Digitized by Google

composition est complète, et il ne reste que l'oxide de bismuth pur et fondu. — Les trois nitrates sont composés comme il suit :

Composition.

| | Sel neutre. | | Sel acide. | | Sous-sel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de bismuth.... | 0,593 | — | 0,421 | — | 0,921 |
| Acide nitrique..... | 0,407 | — | 0,579 | — | 0,079 |

Le sel neutre renferme 0,1685 d'eau de cristallisation.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés*.

Caractères.

*Chlorure* et *oxi-chlorure*. — Le *chlorure* est incolore. Il a la consistance du beurre; c'est pourquoi les anciens l'appelaient *beurre de bismuth*. — Il est très fusible et très volatil. Fondu, il forme un liquide jaunâtre qui se prend en masse blanche cristalline nacrée en se solidifiant. — L'eau le décompose et en sépare un oxi-chlorure pulvérulent et blanc qui contient 1 atome de chlorure pour 7 atomes d'oxide; la liqueur renferme de l'acide hydro-chlorique qui retient en dissolution une certaine quantité de chlorure. — L'*oxi-chlorure* chauffé au rouge se fond, sans se décomposer, en une masse d'un blanc grisâtre, opaque et à structure grenue. — Le chlorure est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bismuth..... | 0,667 | — | 100 |
| Chlore..... | 0,333 | — | 50 |

Caractères.

*Brômure*. — Selon M. Sérullas le *brômure* est d'un gris d'acier foncé, et ressemble à l'iode. Il fond à 200° et bout à une chaleur voisine du rouge-brun. Il attire l'humidité de l'air, et devient d'un beau jaune de soufre en se transformant en brômure hydraté. — L'eau employée en quantité suffisante le décompose en *oxi-brômure* insoluble, et la liqueur ne contient que de l'acide hydro-brômique. — On l'obtient en chauffant dans une cornue un mélange de brôme et de bismuth; il se produit en même temps des vapeurs jaunâtres qui paraissent être un superbrômure. — La préparation est plus facile encore en employant un arséniure de bismuth contenant 0,25 d'arsenic au lieu de bismuth pur; le brômure d'arsenic se sépare par distillation.

Préparation.

Caractères.

*Iodure*. — L'*iodure* est très fusible et volatil, il cristal-

Digitized by Google

lise, par condensation de ses vapeurs, en paillettes métalliques. Il est aisément soluble dans les iodures alcalins. L'eau le décompose en *oxi-iodure* de couleur marron et en acide hydriodique qui retient en dissolution un peu d'iodure. La potasse et la soude caustique le changent en oxide pur; mais les carbonates alcalins ne le décomposent que partiellement. — On peut le préparer, selon M. Berthemot, en faisant fondre dans un petit mortier parties égales de bismuth et d'iode. Préparation.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbonate.* — Quelques personnes disent que le précipité blanc que les carbonates alcalins forment dans les dissolutions de bismuth retient de l'acide carbonique; d'autres affirment que c'est de l'hydrate pur.

*Oxalate.* — L'*oxalate* se présente sous forme d'une poudre blanche ou de grains cristallins. Il est à peu près insoluble dans l'eau et dans les acides.

*Acétate.* — L'*acétate* est soluble et cristallise en écailles qui ressemblent à l'acide borique. On peut l'obtenir en décomposant le nitrate de bismuth par l'acétate de potasse. — Lorsqu'on traite de l'hydrate de bismuth, même humide, par de l'acide acétique en excès, il ne s'en dissout qu'une très petite quantité; la liqueur donne des écailles minces par évaporation. L'eau décompose ces écailles; il se dissout un peu de bismuth, mais il se précipite pour la plus grande partie par l'ébullition, et l'acétate se décompose totalement par l'évaporation à siccité.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est à peu près insoluble.

ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

*Chrômate.* — Le *chrômate* est d'un très beau jaune, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide nitrique. — On l'obtient en étendant d'eau un mélange de nitrate, de bismuth et de chrômate de potasse.

*Alliages.* — On peut voir ce qui concerne les *alliages* que le bismuth forme avec divers métaux, à l'article de

Digitized by Google

ces métaux : nous ne ferons mention ici que de ses alliages avec le tungstène et avec le manganèse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Tungstène.* | 17g,74 | bismuth.. | 3at |
| | 5,03 | tungstène. | 1 |

chauffés dans un creuset brasqué, à 150°, ont donné un culot pesant 15g,90 ; il s'est donc volatilisé 6g,5 de bismuth ; le couvercle était tapissé de grenailles. L'alliage devait contenir environ 0,30 de tungstène ou 1 atome pour 2 atomes de bismuth. — Il était bien fondu, compacte, gris-blanc, très cassant, grenu au centre et lamelleux près de la surface.

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Manganèse.* | 19g,74 | bismuth en poudre..... | 1at |
| | 18,23 | protoxide de manganèse. | 1 |
| | 1,00 | charbon en poudre. | |
| | 1,00 | borax vitreux. | |

chauffés dans un creuset brasqué, à 150°, ont donné un culot métallique pesant 32g,50 et une très petite scorie : la volatilisation du bismuth a donc été très peu considérable ; l'alliage devait contenir environ :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bismuth..... | 0,554 | — | 1at |
| Manganèse..... | 0,445 | — | 1 |

Il était bien fondu, d'un gris-blanc, très tendre, se laissant couper au couteau, cassant, à cassure grenue et cristalline. Il exhalait une forte odeur d'hydrogène sous l'insufflation de l'haleine.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

Les espèces de la famille bismuth sont les suivantes :

1°. Le *bismuth natif*,
2°. L'*oxide*,
3°. Le *sulfure*,
4°. Le *sursulfure*,
5°. Le *sulfure cuivreux* (voy. *Cuivre*),
6°. Le *sulfure plombo-cuivreux* (nadelerz),
7°. Le *sulfure plombo-argentifère*,

Digitized by Google

8°. Le *tellurure*,

9°. L'*arséniure*,

10°. Le *phospho-silicate*, *wismuth-blende*.

Le *bismuth* est assez rare, et ne s'est rencontré jusqu'ici que dans les terrains anciens, accompagnant les minerais de plomb, de cuivre et d'argent. Gisemens.

1°. *Bismuth natif*. — C'est presque toujours sous cet état qu'on rencontre le bismuth dans la nature. Il est en masses lamellaires ou cristallisé en petites lames carrées ou en petits cubes. Il est gris-blanc rougeâtre, éclatant à l'intérieur, mais terne à la surface, fragile, tendre, et se laissant couper au couteau. — Sa p. s. est de 9,022 à 9,737. — Il contient presque toujours un peu d'argent et un peu d'arsenic. — On le trouve en divers lieux de la Saxe, de la Bohème, de la Carinthie, de la Suède et de la Norwége : il y en a aussi dans les mines de Redruth et de Carruck en Angleterre. Caractères.

2°. *Oxide*. — Cette espèce est très rare, et ne se rencontre qu'à l'état pulvérulent ou en croûtes à la surface des morceaux de bismuth natif. — Elle est d'un jaune de paille, tantôt matte, tantôt éclatante, très tendre. — Sa p. s. est de 4,37. — M. Lampadius y a trouvé : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de bismuth... | 0,864 | 0,990 |
| —— de fer..... | 0,051 | |
| Acide carbonique.... | 0,041 | |
| Eau..... | 0,034 | |

3°. *Sulfure*. — Ce minéral est d'un gris de plomb éclatant, lamelleux ou en aiguilles rayonnées, aigre, tendre et tachant. — Sa p. s. est de 6,549. — Il est fusible à la flamme d'une bougie. Au chalumeau, sur le charbon, il fond, bouillonne et projette de petites gouttes incandescentes pendant quelques instans. Dans le tube ouvert il donne de l'acide sulfureux et un sublimé blanc ; puis au rouge il bouillonne, se rasseoit, et dépose de l'oxide de bismuth sur la paroi du tube et autour de la boule d'essai. — M. H. Rose a prouvé qu'il correspond au protoxide par sa composition. — On le trouve à Bispberg, etc. Caractères. Composition.

Digitized by Google

4°. *Sursulfure.* — Il existe à Riddarhyttan en Suède un sulfure de bismuth qui diffère du précédent en ce qu'il donne dans le tube un sublimé de soufre avant de se griller ; mais on n'en a pas fait d'analyse exacte.

5°. *Sulfure cuivreux.* (Voy. *Cuivre.*)

6°. *Sulfure plombo-cuivreux, nadelerz.* — Cette espèce ne s'est encore rencontrée que dans les mines de Bérésof en Sibérie. — Elle est d'un gris d'acier ayant une légère teinte rougeâtre. Sa cassure est éclatante, lamelleuse dans un sens, et inégale dans d'autres sens. — Sa p. s. est de 6,125. — Elle cristallise en prismes hexaèdres obliques très allongés. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, elle donne une fumée blanche dont une partie, qui paraît être de l'oxide de tellure, est fusible en gouttes transparentes et fixes, et l'autre partie, qui est de l'oxide de bismuth, peut se sublimer. Par le grillage sur le charbon elle laisse un bouton de cuivre au bout d'un certain temps. — M. John y a trouvé :

| | |
|---|---|
| Bismuth.... | 0,4320 |
| Plomb..... | 0,2432 |
| Cuivre..... | 0,1210 |
| Nickel[2]..... | 0,0158 |
| Soufre..... | 0,1158 |
| Tellure[2].... | 0,0132 |
| | 0,9410 |

7°. *Sulfure plombo-argentifère.* (Voy. *Argent.*)

8°. *Tellurure.* — Le *tellurure de bismuth* est un minéral extrêmement rare, quoiqu'on le rencontre en plusieurs lieux. Le plus souvent il est accompagné de minerai d'or. On le trouve à Schoubkan, près de Schemnitz en Hongrie, dans un grunstein ; à Borsony (Deutch Pilsen), dans la mine de Haziance en Transylvanie, à Tellemarken en Norwége, et à Bastnaës dans le Westmanland. — Il se présente en lames hexagonales ou en lames irrégulières, et quelquefois en petits cristaux qui sont une combinaison de deux rhomboïdes aigus, présentant un clivage parallèlement aux bases. Sa cassure est striée. Il est d'un gris de plomb passant au blanc d'é-

Digitized by Google

tain et tirant souvent au gris de fer. — Sa p. s. est de 7,50. — Au chalumeau, dans le tube fermé, il dégage un peu de tellure; sur le charbon il fond aisément en répandant une odeur sensible de soufre et de sélénium, et en même temps il se développe des vapeurs blanches qui se déposent en poussière jaune; la flamme se colore en bleu, et il reste un bouton métallique cassant, blanc d'argent, qui se recouvre d'une pellicule rougeâtre. — Deux échantillons analysés par M. Wehrle lui ont donné :

| | Schoubkan. | | Borsony. |
|---|---|---|---|
| Bismuth.. | 0,5984 | — | 0,6115 |
| Argent.... | ..... | — | 0,0207 |
| Tellure.... | 0,3524 | — | 0,2974 |
| Soufre..... | 0,0492 | — | 0,0233 |
| | 1,0000 | | 0,9529 |

Ces minéraux sont des composés de sulfures et de tellures. — Le premier peut être représenté par la formule $Bi^2S^3 + 2Bi^2Te^3$; mais le tellurure de Borsony contient moitié moins de tellure.

Les variétés qui viennent de la Norwége renferment toujours une quantité très notable de sélénium reconnaissable au chalumeau.

9°. *Arséniure.* — On trouve cette espèce à Palbaum près de Marienberg en Saxe. M. Kersten a reconnu qu'elle ne se compose que d'arsenic et de bismuth sans soufre, et que le bismuth y existe dans la proportion de 0,03 seulement. — Ce minéral a à peu près le même aspect que l'arsenic natif; mais il s'en distingue par sa grande combustibilité.

10°. *Wismuth-blende.* — Ce minéral est fort rare; on le trouve cristallisé. Au chalumeau il se transforme sur le charbon en une perle d'un rouge de rubis qui devient plus sombre par le refroidissement. M. G. Rose admet que sa composition est représentée par la formule : $6\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{B}}}}}}i\,\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{S}}}}}}i^2 + (\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{B}}}}}}i\,F)\,\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{\dot{P}}}}}} + Bi\,F$. C'est donc un silicate mêlé de phosphate et de fluorure.

Digitized by Google

*Produits d'arts.* — Il n'y a pas d'autres *produits d'arts* relatifs au bismuth que le bismuth du commerce. — Ce métal n'est jamais parfaitement pur ; il contient presque toujours un peu de soufre, d'argent, etc. ; aussi est-il très fragile.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation.*

*Essai.* — Le *bismuth* se comporte dans les essais par la *voie sèche* absolument de la même manière que le plomb ; seulement il est plus volatil. Il faut donc pour le doser aussi exactement que possible, ménager la chaleur et employer des flux tels qu'ils puissent former avec les matières étrangères des scories très fusibles.

Il n'y a lieu à essayer par la *voie sèche* que le bismuth natif et des têts à rôtir ou des coupelles pénétrés d'oxide de bismuth. Pour essayer le bismuth natif et les têts imprégnés d'oxide on peut employer 2 ou 3 p. de flux noir ; mais pour les coupelles il convient de faire usage d'un mélange composé de 2 p. de flux noir et de 1 p. de borax vitreux, afin d'amener le phosphate de chaux en pleine fusion.

*Préparation.* — Pour purifier le bismuth du commerce par la *voie sèche* on peut suivre deux procédés :

Scorification. 1°. On le fait fondre dans un large scorificatoire au contact de l'air, et l'on enlève continuellement avec un crochet de fer l'oxide qui se forme à la surface du bain. Quand il s'est formé une certaine quantité d'oxide, le soufre, l'arsenic et tous les métaux très oxidables sont séparés ; alors on recueille le résidu métallique, on le nettoie avec soin, et comme il peut être imbibé d'oxide, ainsi que cela à lieu pour presque tous les métaux, on le fait fondre dans un creuset de terre avec un peu de poudre de charbon, ou mieux dans un creuset brasqué. Au lieu d'un scorificatoire on peut se servir d'une coupelle ; le bain reste alors constamment découvert, parce que l'oxide fondu s'imbibe dans la coupelle à mesure qu'il se produit.

Nitr. 2°. On concasse le bismuth en très petits morceaux, on le

Digitized by Google

fait fondre dans un creuset après l'avoir mélangé avec environ un dixième de son poids de nitre; tous les métaux étrangers sont oxidés par le nitre, ainsi qu'une partie du bismuth, et le résidu est pur. On le refond dans un creuset brasqué, pour lui donner de la ductilité.

Coupellation.

Par l'un ou l'autre de ces moyens on n'enlève au bismuth que les métaux très oxidables; mais l'argent qu'il contient, et qui s'y trouve quelquefois jusque dans la proportion de 0,0013, s'y concentre au lieu de se séparer. Il est plus difficile encore d'obtenir du bismuth exempt d'argent que du plomb. Après l'avoir purifié comme il vient d'être dit, on le passe à la coupellation dans une coupelle très serrée, pour que les petits grains d'argent ne puissent pas y pénétrer; on détache le bouton métallique, on pulvérise la coupelle, et on la fait fondre avec du flux noir et du borax. Comme le bismuth qui en résulte renferme encore une quantité très notable d'argent, si l'on tient à ce qu'il y en ait le moins possible, on répète encore une ou deux fois la même opération.

---



Digitized by Google

# CHAPITRE XXV.

## DU MERCURE.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. Le *mercure* est blanc presque comme l'argent et très éclatant. — Il est liquide à la température ordinaire ; mais il se solidifie à un froid de —39°,44. Il se contracte considérablement en approchant du terme de sa congélation. — L'intensité du froid ( —40° à —43° cent. ) qu'éprouva l'expédition du capitaine Parry dans les mers du Nord, en 1819, permit aux officiers de faire des expériences sur de grandes masses de mercure solide. Ils ont trouvé que par sa malléabilité, sa ductilité et sa ténacité, il tient le milieu entre le plomb et l'étain, et qu'il devient de plus en plus cassant à mesure qu'il approche du terme de sa fusion. Le métal solide produit sur les organes la même impression qu'un corps très chaud : il cause de vives douleurs et il désorganise. — Le mercure liquide n'a ni odeur ni saveur ; il agit fortement sur l'économie animale, et soit qu'on le touche fréquemment, soit qu'on respire ses vapeurs, il cause à la longue un tremblement universel et continuel. — Il est bon conducteur du calorique, mais il a peu de capacité pour la chaleur. — Il est très dilatable ; de 0° à 100 il se dilate en longueur de 0,006006 $= \frac{1}{166,6}$, et en volume de 0,018018 $= \frac{1}{55,5}$ ; dans cet intervalle thermométrique sa dilatation est à peu près proportionnelle aux quantités de chaleur qu'il absorbe. — Il ne mouille presque aucun corps. Il a la faculté d'absorber et de retenir entre ses molécules une certaine quantité d'air et d'eau, dont on ne peut le purger que par une ébullition soutenue pendant

Digitized by Google

un certain temps; il se comporte en cela comme les corps poreux. — La densité du mercure solide est de 14,391, et celle du mercure liquide est, à 0°, de 13,598. Selon M. Kupfer, sa densité est, à 17° cent., de 13,5569, à 26°, de 13,5350, et rapportée à celle de l'eau à son *maximum* de densité, elle est de 13,5886. — En se fondant le mercure solide absorbe, sans changer de température, une quantité de calorique équivalente à celle qui est nécessaire pour faire passer un même poids de mercure liquide de — 39,44 à + 45, ou de 0° à 84°,44. — Le mercure entre en ébullition à la température de 360° : on le distille facilement dans des vases de verre; la densité de sa vapeur est de 6,976. Il émet sensiblement des vapeurs à la température de 20°, et, selon Stromeyer, de 60 à 80° il se volatilise en quantité considérable avec la vapeur d'eau.

On lui connaît deux degrés d'oxidation. Lorsqu'on le laisse exposé à l'air il se ternit peu à peu sans s'oxider. Lorsqu'on le triture pendant long-temps, même à la température ordinaire, il se convertit en une substance noire que les uns considèrent comme du protoxide, mais qui, selon d'autres, n'est que du mercure très divisé. Quand on le chauffe au contact de l'air à la température de 350° au moins, il se change en oxide rouge. — Il ne décompose l'eau à aucune température, même à la faveur des acides; mais ce liquide favorise son oxidation en absorbant l'air atmosphérique. — L'acide nitrique étendu dissout le mercure à froid, en le transformant en protoxide : à chaud, l'acide concentré ou étendu le dissout en l'oxidant au second degré, à moins qu'il n'y ait excès de mercure, auquel cas ce métal n'est oxidé qu'au *minimun*. — L'acide sulfurique faible est sans action sur le mercure; mais l'acide concentré ou même étendu de son poids d'eau le dissout à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz sulfureux, et il le transforme en protoxide ou en deutoxide, selon le degré de chaleur et la proportion relative d'acide et de métal. — L'acide sulfureux n'attaque pas le mercure. — L'acide phosphorique ne l'attaque pas non plus. — L'acide arsénique

Air.

Eau.

Acides nitrique,

Sulfurique.

Sulfureux.
Phosphorique.
Arsénique.



Digitized by Google

l'amène à l'état de deutoxide, à l'aide de la chaleur, et se convertit lui-même en acide arsénieux. — L'acide hydrochlorique liquide ou gazeux est sans action sur le mercure. — Il en est de même des acides organiques. Cependant lorsqu'on le triture au contact de l'air il s'y combine en s'oxidant. — Il n'est pas oxidé par la litharge. — Il ne détone pas avec le nitre.

Litharge.

Nitre.

Soufre.

Lorsqu'on triture du mercure avec du soufre à la température ordinaire il se forme un sulfure noir et il y a un dégagement sensible d'hydrogène sulfuré. La même combinaison se produit en projetant du mercure dans du soufre fondu. L'hydrogène sulfuré gazeux ou liquide est décomposé pas le mercure, même à la température ordinaire. Les sulfures alcalins sulfurés liquides convertissent le mercure en sulfure, et sont ramenés au *minimum* de sulfuration par ce métal. — Le phosphore se combine difficilement avec le mercure. — L'arsenic et le tellure s'y unissent directement à l'aide de la chaleur. — Le mercure absorbe le chlore, même à froid. Si l'on chauffe, il s'y combine en produisant une flamme rouge. Les deutochlorures de fer et de cuivre en dissolution l'attaquent et le transforment en protochlorure en revenant eux-mêmes à cet état.

Phosphore.

Arsenic.

Chlore.

Métaux.

Le mercure s'allie facilement avec un grand nombre de métaux, tels que le cuivre, l'étain, le zinc, le bismuth, le plomb, l'argent et l'or; ses alliages portent le nom d'*amalgames* : il ne s'amalgame pas, ou il ne s'amalgame que difficilement avec le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le platine, le palladium, etc. — L'atome de mercure pèse 1265,822 Hg.

Atome.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides de mercure* sont complètement réduits par la chaleur rouge. — Ils sont facilement réduits par l'hydrogène, le carbone, le soufre, le chlore, et par un très grand nombre de métaux.

Digitized by Google

1°. Le *protoxide* est pulvérulent, noir, sans éclat. Il a une saveur cuivreuse désagréable. — Il se décompose spontanément en mercure métallique et en deutoxide, même dans l'obscurité. — Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, à une chaleur d'environ 315°, il absorbe de l'oxigène et se convertit en deutoxide. — Il se combine avec les acides, mais non pas avec les alcalis. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure.... | 0,9620 | — | 100 | $\dot{H}g$ |
| Oxigène.... | 0,0380 | — | 3,95 | |

On le prépare en faisant digérer du protochlorure porphyrisé avec un grand excès de potasse caustique, ou en décomposant le protonitrate par le même réactif. La matière noire qu'on obtient en triturant pendant long-temps du mercure avec une substance inerte paraît n'être que du mercure très divisé. Préparation.

2°. Le *deutoxide* ou *oxide rouge* est d'une couleur qui varie du jaune-orange au rouge foncé, selon son degré de division. — Il a une saveur âcre et très désagréable. — Il est sensiblement soluble dans l'eau; la dissolution verdit le sirop de violette; elle brunit par l'hydrogène sulfuré; elle se trouble par l'ammoniaque, et se recouvre à l'air d'une pellicule métallique. — La lumière décompose peu à peu le deutoxide de mercure et l'amène à l'état métallique. Il supporte la chaleur rouge sombre sans se décomposer; mais une chaleur un peu plus forte le réduit totalement sans le faire passer par l'état de protoxide. — Le soufre le réduit avec détonation. — Le chlore liquide le convertit en oxi-chlorure noir insoluble, et il se forme en même temps un chlorure et un chlorate qui restent en dissolution. — Il se combine avec tous les acides, et il joue le rôle d'une base assez forte. L'acide sulfureux le réduit en partie en se transformant en acide sulfurique. — Il est insoluble dans les alcalis fixes. Il se combine avec l'ammoniaque, et il forme avec cet alcali un composé blanc insoluble dans l'eau. — Il se dissout dans la crème de tartre. — Lorsqu'on le fait bouillir avec du sublimé corrosif il s'y combine, et il en résulte un oxi-chlorure insoluble. — Il se dissout dans le cyanure de mercure bouillant. — Son Caractères.

Digitized by Google

*hydrate* est jaune ; mais il devient rouge en perdant son eau de combinaison à une chaleur très basse. — Le deutoxide de mercure est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure.... | 0,9268 | — | 100 | $\dot{H}g$ |
| Oxigène.... | 0,0732 | — | 7,90 | |

Il contient deux volumes de mercure pour un volume d'oxigène. — On le prépare, 1°. en exposant le mercure à un certain degré de chaleur dans un vase à long col : il porte alors le nom de *précipité per se*; 2°. en calcinant le nitrate : on le nomme alors *précipité rouge*. Sa nuance varie selon l'état du nitrate : lorsque celui-ci est en poudre fine, l'oxide est jaune orangé; lorsqu'il est en petits grains, l'oxide est en petits grains et d'un rouge orangé éclatant ; enfin, lorsque le nitrate est en cristaux volumineux, l'oxide est d'un rouge foncé. Le pernitrate donne un plus bel oxide que le protonitrate.

Préparation.

§ 2. — Sels.

Les *sels de mercure* sont en très grand nombre. Il y en a à base de protoxide et à base de deutoxide, et dans chaque genre il y a des sels neutres, des sels acides et des sels basiques. En outre les sels simples donnent naissance à plusieurs sels doubles avec l'ammoniaque. — En général ils se volatilisent ou ils se décomposent à une chaleur modérée.— Ils sont complètement réduits par les métaux très oxidables ; savoir, le fer, l'étain, l'antimoine, le zinc, le bismuth, et même par le plomb et par le cuivre. La plupart de ces métaux forment un amalgame avec le mercure qui se précipite. Le fer n'a pas cette propriété ; mais il ne précipite le mercure que lentement, et quand la dissolution contient de l'acide muriatique, il se dépose toujours avec le mercure métallique une certaine quantité de protochlorure qui résiste à l'action du fer. — Les sels de mercure sont réduits aussi par l'arsenic et par le tellure. — Dans toutes ces précipitations le mercure forme d'abord une poudre grise qui ensuite se rassemble en gouttelettes, et même en un seul globule si l'on fait chauffer avec un peu d'acide muriatique. — Le protochlorure d'étain

Digitized by Google

réduit également tous les sels de mercure à l'aide de la chaleur, et ce réactif est très sensible pour faire reconnaître la présence de ce métal. Pour que le mercure qui se précipite ne soit pas mélangé d'oxide d'étain il faut dissoudre le sel qu'on veut réduire, dans vingt-cinq à trente fois son poids d'acide muriatique concentré, et faire en sorte que la liqueur ne renferme pas d'acide nitrique. — L'hydrogène sulfuré employé en excès décompose tous les sels de mercure et précipite ce métal à l'état de sulfure noir; mais quand on ne fait passer ce gaz dans une dissolution qu'en quantité strictement suffisante pour opérer la précipitation du mercure, le dépôt est composé de sulfure et d'une partie du sel que contenait la dissolution, et ce dépôt est presque toujours blanc. — La présence des matières organiques influe beaucoup sur la manière dont se comportent les sels de mercure avec les divers réactifs; mais le mercure en est toujours précipité par le cuivre métallique, et presque toujours par l'hydrogène sulfuré.

Les *sels de protoxide solubles* sont incolores; la plupart des sels insolubles sont jaunes-blancs. Ils se changent facilement en sels de deutoxide. — Les alcalis forment dans leurs dissolutions des précipités noirs qui sont du protoxide ou des mélanges de mercure métallique et de deutoxide. — Les sous-carbonates y forment des précipités jaunes, et les bicarbonates des précipités blancs; les uns et les autres noircissent par la chaleur. — Le carbonate d'ammoniaque y forme des précipités gris ou noirs. — L'iodure de potassium y produit des précipités jaunes verdâtres qu'un excès du précipitant noircit, et qu'un plus grand excès dissout. — L'acide oxalique et le phosphate de soude y forment des précipités blancs. — Le chrômate de potasse y forme des précipités d'un rouge-orange. — Le prussiate de potasse jaune les précipite en blanc. Le précipité, qui est un cyanure double, jaunit à l'air. — Le prussiate rouge les précipite en rouge-brun; mais ce précipité devient blanc. — L'acide hydro-chlorique et les chlorures solubles y forment des précipités blancs de protochlorure de mercure.

Digitized by Google

Les *sels de deutoxides solubles* sont incolores ; la plupart des sels insolubles sont blancs ; mais il y en a qui sont d'un beau jaune. — Leurs dissolutions donnent avec les alcalis caustiques en excès des précipités briquetés ou jaunes de deutoxide : lorsque la liqueur renferme de l'ammoniaque, les précipités sont blancs ; — avec les carbonates de potasse et de soude, des précipités rouges-bruns, insolubles dans un excès de carbonate ; — avec le carbonate d'ammoniaque, des précipités blancs ; — avec le phosphate de soude et l'acide oxalique, des précipités blancs, excepté les dissolutions de deutochlorure, qui ne les troublent pas ; — avec le prussiate jaune, des précipités blancs qui bleuissent ; — avec le prussiate rouge, des précipités jaunes, excepté les dissolutions de deutochlorure, que ce réactif ne précipite pas ; — avec l'iodure de potassium, des précipités rouges, solubles dans un excès de sel de mercure, dans un excès d'iodure alcalin, et dans l'acide muriatique. — L'acide hydro-chlorique et les chlorures ne les troublent pas. — Le chrômate de potasse les précipite en violet, mais seulement lorsqu'elles sont neutres.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

Caractères. *Sulfures*. — 1°. Le *protosulfure* est noir. Il se décompose spontanément ou par la chaleur en mercure et en deutosulfure. La potasse caustique le change en mercure pulvérulent noir, et en deutosulfure qui se dissout. Il est soluble dans les sulfures alcalins ; l'eau et l'alcool le précipitent de ces dissolutions. — Il est composé, selon M. Guibourg, de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure... | 0,9264 | — | 100 | $\dot{H}g$ |
| Soufre.... | 0,0736 | — | 7,95 | |

Préparation. On l'obtient en précipitant un sel de protoxide par l'hydrogène sulfuré.

Caractères. 2°. Le *deutosulfure, cinabre, vermillon*, est tantôt noir et tantôt rouge. Celui qui est préparé soit en saturant du mercure avec du soufre, soit en projetant du mercure dans du soufre fondu, soit enfin en précipitant une dissolution de mercure par l'hydrogène sulfuré ou par

Digitized by Google

un hydro-sulfate, est noir ; il devient rouge lorsqu'on le chauffe assez pour le volatiliser, et dans quelques autres circonstances. Le sulfure rouge est d'un rouge très foncé lorsqu'il est en masses, et d'un rouge clair très vif et très éclatant lorsqu'il est en poudre impalpable. — Il se volatilise sans se fondre à une température peu élevée; il cristallise en prismes hexaèdres par condensation de ses vapeurs. — Il s'enflamme lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, avec formation d'acide sulfureux, et il se dégage du mercure métallique. — Il est réduit par l'hydrogène, le charbon, et par un grand nombre de métaux, entre autres par le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain, le zinc, le bismuth et le plomb; aussi est-il souvent employé dans les laboratoires comme sulfurant. — Il est inattaquable par les acides non oxigénans. L'acide nitrique l'attaque à peine ; mais l'eau régale le dissout facilement. — Il est réduit par les alcalis et leurs carbonates : tout le mercure se volatilise, et il se forme un mélange de sulfure et de sulfate alcalin. — Il est réduit aussi par les terres alcalines lorsqu'il y a contact de charbon. — Plusieurs peroxides le décomposent en brûlant son soufre : tels sont le deutoxide d'étain, l'acide tungstique, etc. — La litharge employée dans la proportion de dix fois son poids environ le décompose totalement; mais dans une proportion moindre elle n'en décompose qu'une partie, et le surplus forme avec l'oxide de plomb des composés bruns ou rouges. (*Voy.* T. I^er^, p. 404.) — Le cinabre et le deutoxide de mercure se décomposent réciproquement en mercure métallique et acide sulfureux, à une chaleur bien inférieure au rouge. — Selon M. Karsten, le cinabre se dissout dans un excès de deutochlorure de cuivre, et quand au contraire on le fait digérer avec une petite quantité de ce chlorure, il se forme une combinaison insoluble d'un blanc de neige. — Il est insoluble à froid dans les sulfures alcalins; mais il se combine avec les sulfures négatifs. — Il se combine aussi par *voie humide* avec le chlorure, le brômure, l'iodure, le fluorure et le nitrate de mercure. — Le sulfure noir pré-

Litharge.

Oxide.

Digitized by Google

paré par *voie humide* est complètement soluble dans la potasse caustique.

Composition. Le cinabre est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure.... | 0,8629 | — | 100 | $\ddot{H}g$ |
| Soufre..... | 0,1371 | — | 15,90 | |

Il existe abondamment à l'état natif.

L'éthiops minéral, qu'on prépare en triturant du mercure avec du soufre est un mélange de deutosulfure et de soufre.

Préparation. On prépare le cinabre de diverses manières pour les besoins des arts. Pour l'obtenir d'une belle teinte il y a des précautions très minutieuses à prendre, et dont les fabricans font secret. Le professeur Taddeï le prépare en chauffant un mélange de soufre et de sulfate de mercure avec un sulfure alcalin, par *voie humide*. — Kirchoff prépare le cinabre en triturant ensemble 300 p. de mercure et 68 p. de soufre, ajoutant ensuite 160 p. de potasse caustique dissoute dans autant d'eau, et chauffant à la flamme d'une bougie. Mais selon M. Brunner, ce procédé ne réussit pas toujours et occasione d'ailleurs une grande perte de mercure, parce qu'il se forme une combinaison particulière de ce métal, qui reste en dissolution dans les eaux-mères. Cette combinaison est le sulfure double $KS + HgS + 5Aq$; elle cristallise en aiguilles soyeuses blanches et éclatantes. L'eau-mère contient aussi de l'hyposulfite de potasse. — Selon M. Brunner, on obtient du cinabre très beau et en grande proportion en procédant comme il suit. On triture pendant long-temps 300 p. de mercure avec 114 p. de soufre; on ajoute à la matière 75 p. de potasse caustique et 400 p. d'eau, et l'on continue à triturer; on chauffe à la chaleur de 50° cent. tout au plus, en agitant fréquemment et en ajoutant de temps en temps un peu d'eau pour remplacer celle qui s'évapore : le dépôt prend peu à peu une couleur rouge qui au bout de plusieurs heures devient très belle et très vive; alors l'opération est terminée, et l'on obtient 328 à 330 de cinabre. — A Idria, où l'on fabrique une grande quantité de sulfure de mercure, on mêle ensemble 85 p. de mercure avec 15 p. de soufre; on tourne le mélange pendant trois

Digitized by Google

heures et demie dans des petits tonneaux en bois, et l'on chauffe ensuite la matière, qui est homogène et noire, dans des vases en fonte, pour la sublimer; on condense le cinabre qui se volatilise, dans des chapiteaux en terre cuite, etc.

*Sulfates.* — 1°. Lorsqu'on traite du mercure par de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, on obtient un *sulfate de protoxide* cristallisable en petits prismes, soluble sans décomposition dans 500 p. d'eau f. et 287 d'eau b., beaucoup plus soluble dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique. — La chaleur décompose ce sel et le fait passer d'abord à l'état de sous-sulfate de deutoxide. — On peut l'obtenir aussi par double décomposition. Caractères.

2°. En traitant 3 p. de mercure par 2 p. d'acide sulfurique concentré, et en évaporant à siccité, on obtient le *deutosulfate neutre;* il se produit d'abord du protosulfate; mais ce sel se suroxide à la fin de l'opération, en décomposant l'acide sulfurique. — Le sel neutre est soluble dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique; mais l'eau pure le décompose en sulfate acide qui se dissout, et en sous-sel jaune qui est connu sous le nom de *turbith minéral.* — Lorsqu'on le triture avec les $\frac{1}{18}$ de son poids de mercure, avec une quantité d'eau suffisante pour donner au mélange la consistance d'une bouillie, il se transforme en sulfate neutre de protoxide. — Quand on le fait digérer à l'état solide dans de l'ammoniaque il se forme un sulfate double de couleur grise, soluble dans l'ammoniaque, et susceptible de cristalliser par l'évaporation de cet alcali; l'eau décompose ce sel double et en sépare du sulfate d'ammoniaque. On obtient le même composé en ajoutant du sulfate d'ammoniaque à une solution acide de sulfate de mercure; le composé double se précipite. — Les dissolutions très acides de sulfate de deutoxide de mercure ne sont pas troublées par l'ammoniaque, parce qu'il se forme un sel double soluble et différent du premier. Caractères.

Le sulfate neutre de deutoxide de mercure est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de mercure.. | 0,732 | — | 100 |
| Acide sulfurique. .. .. | 1,268 | — | 36,68 |

Digitized by Google

3°. Le *turbith minéral* est soluble dans 200 p. d'eau b. et dans 600 p. d'eau f. — Il est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de mercure.. | 0,845 | — | 100 |
| Acide sulfurique..... | 0,155 | — | 18,34 |

On l'emploie dans la peinture.

Caractères. *Séléniure.* — Le *protoséléniure de mercure* est d'un blanc d'étain, infusible, mais très volatil; ses vapeurs se condensent en feuilles blanches métalliques. — Il est un peu attaqué par l'acide nitrique neutre concentré et bouillant. L'eau régale le dissout facilement, même à froid, et le convertit en sélénite de peroxide. — On l'a aisément pur en chauffant ensemble du mercure et du séléniure : l'excès de mercure ou de sélénium se sublime, puis il se dégage une substance grise qui paraît être un deutoséléniure, et enfin le protoséléniure se sublime le dernier. — Il est composé de : Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure.... | 0,836 | — | 100 | Hg Se |
| Sélénium... | 0,164 | — | 19,59 | |

*Sélénites.* — 1°. Le *sélénite de protoxide* est pulvérulent, blanc, insoluble même dans un excès d'acide, fusible en une masse brune qui devient d'un jaune-citron en se refroidissant, volatil. — L'acide muriatique le décompose en déterminant la réduction de l'acide sélénieux. — On l'obtient par double décomposition.

2°. Le *sélénite neutre de deutoxide* est à peu près insoluble dans l'eau; mais il se dissout bien dans l'acide sélénieux.

Caractères. 3°. Le *bisélénite* cristallise en gros prismes. Il est un peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe il perd son eau sans se fondre, et il se sublime ensuite sans altération. — L'acide sulfureux en sépare tout-à-coup du sélénite de protoxide qui lui-même se décompose bientôt et devient rouge. — Les alcalis fixes ne le décomposent pas complètement; l'ammoniaque et les carbonates alcalins ne le décomposent pas du tout. — On le prépare en faisant digérer une solution d'acide sélénieux sur du deutoxide de mercure. Préparation.

Digitized by Google

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure de mercure* est noir, solide, mais mou. Il répand l'odeur phosphoreuse dans l'air. Il est très fusible, et décomposable par la chaleur. Le meilleur moyen de le préparer consiste à chauffer en vase clos un mélange de phosphore, d'oxide de mercure et d'eau; il se forme en même temps du sulfure de mercure. Caractères.

*Phosphate.* — Le *phosphate de deutoxide* est blanc, et prend une teinte rose quand on le laisse exposé à l'air. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide phosphorique. Il devient phosphorescent par le frottement. Il est composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Deutoxide de mercure... | 0,752 |
| Acide phosphorique..... | 0,248 |

*Arséniure.* — L'*arséniure de mercure* est gris. — Il contient le sixième de son poids d'arsenic. — Il se produit directement en chauffant doucement de l'arsenic avec du mercure dans un vase fermé.

*Arséniates.* — L'*arséniate de deutoxide* est blanc et insoluble. — On l'obtient en versant une dissolution d'acide arsénique ou d'un arséniate alcalin dans une solution de deutonitrate de mercure.

*Nitrates.* — 1°. Lorsqu'on traite du *mercure* par de l'acide nitrique à froid il se forme en même temps du nitrite et du nitrate. On obtient plus aisément ce dernier en traitant du mercure en excès par de l'acide nitrique faible à chaud, et en évitant le contact de l'air; il se forme dans la dissolution des cristaux de sel neutre, qui, si on les laisse en contact avec le mercure, se changent peu à peu en un sel basique cristallisé. Préparation.

Le *sel neutre* est décomposé par l'eau en un sel basique blanc composé de 2 atomes de base et de 1 atome d'acide. Le *sel basique* est insoluble dans l'eau; mais il est soluble dans l'acide nitrique. — Les dissolutions de protonitrate de mercure attirent promptement l'oxigène de l'air et se changent en sel de deutoxide. — Le sel neutre détone

Digitized by Google

sur le charbon allumé, et avec le phosphore par le choc. — Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution étendue de protonitrate il se fait un précipité gris-noir qui contient de l'ammoniaque, et qui, mis en digestion avec un excès de cet alcali, se décompose en mercure coulant, nitrate d'ammoniaque et deutoxide de mercure.

Composition. Selon M. Mitscherlich, le nitrate neutre est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de mercure... | 0,7454 | — | 1[at] |
| Acide nitrique..... | 0,1909 | — | 1 |
| Eau.. ..... ..... | 0,0637 | — | 3 |

et le sous-sel cristallisé contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de mercure... | 0,8240 | — | 3[at] |
| Acide nitrique..... | 0,1408 | — | 2 |
| Eau..... | 0,0352 | — | 3 |

Préparation. 2°. Le *nitrate de deutoxide*, préparé en faisant bouillir de l'acide nitrique en excès sur du mercure, se prend en masse cristalline par le refroidissement. — L'eau en précipite un sous-sel, et une partie de ce sous-sel reste en dissolution à la faveur de l'excès d'acide : quand on emploie l'eau f., le dépôt est blanc; quand on se sert d'eau b., le dépôt est jaune : on donne à ce dépôt jaune le nom de *turbith nitreux*. — Le sous-sel blanc est totalement décomposé par l'eau b., qui en sépare tout l'acide et laisse un résidu de *turbith nitreux* qui paraît n'être que de l'hydrate de deutoxide pur. — L'hydrogène sulfuré sans excès forme dans les dissolutions de nitrate de deutoxide de mercure un précipité blanc composé, selon M. H. Rose, de 1 atome de deutosulfure et 2 atomes de nitrate neutre anhydre : ce précipité est changé en sulfure pur par un excès d'hydrogène sulfuré. — Si l'on verse dans une dissolution de sel neutre de l'ammoniaque sans excès, il se fait un dépôt blanc qui contient de l'acide nitrique et de l'ammoniaque; si l'on met dans la liqueur de l'alcali en excès, le précipité qui se forme d'abord se redissout en partie; puis, quelque temps après la solution, laisse déposer des petits cristaux blancs, et ensuite, par l'évaporation de l'ammoniaque, des cris-

Caractères.

Digitized by Google

taux jaunâtres, peu solubles, indécomposables par l'acide sulfurique et par les alcalis, et qui contiennent de l'acide nitrique et de l'ammoniaque.

Le nitrate neutre de mercure est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de mercure... | 0,7588 | — | 2at |
| Acide nitrique..... | 0,1890 | — | 1 |
| Eau..... | 0,0522 | — | 2 |

ARTICLE V. — *Composés chlorés ; brômés, iodés et fluorés.*

*Chlorures.* — Les *chlorures de mercure* sont indécomposables par le charbon. — Ils sont réduits par le soufre, le phosphore, l'arsenic, par un grand nombre de métaux et par leurs sulfures à l'aide de la chaleur. Beaucoup de métaux les réduisent complètement aussi par *voie humide* lorsque la liqueur contient un excès d'acide muriatique. Avec la plupart il se forme des amalgames; avec le fer il ne s'en forme pas, mais il se dépose toujours un peu de protochlorure de mercure.

1° Le *protochlorure, mercure doux, calomel,* est blanc; mais il prend peu à peu une teinte grisâtre à l'air, en se changeant en un mélange de mercure métallique et de deutochlorure. Il devient phosphorescent par le frottement. — Sa p. s. est de 7,156. — Il est volatil, mais beaucoup moins que le deutochlorure; il cristallise en se condensant en prismes tétraèdres. — Il exige au moins 1200 p. d'eau b. pour se dissoudre. — Il est insoluble dans l'acide muriatique à froid; si l'on chauffe il se forme un peu de deutochlorure, et il se dépose du mercure. L'acide nitrique le dissout à froid sans le décomposer; mais si l'on fait bouillir il se dégage du deutoxide d'azote, et il se forme du nitrate et du deutochlorure. — Le chlore le dissout en le transformant en deutochlorure. — A la température ordinaire et à sec il n'est décomposé par aucun métal. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure.. | 0,8512 | — | 100 | Hg Cl |
| Chlore... | 0,1488 | — | 17,23 | |

On en fait un grand usage en médecine; on le prépare, Préparation.

Digitized by Google

1°. en triturant 4 p. de deutochlorure avec 3 p. de mercure, coulant et chauffant ensuite le mélange jusqu'à sublimation; 2°. en précipitant le protonitrate de mercure par le sel marin; 3°. en chauffant un mélange de protosulfate de mercure et de sel marin à une température suffisante pour sublimer le protochlorure qui se produit. — On le purifie en le lavant avec de l'eau pour en séparer la petite quantité de deutochlorure dont il est souvent mélangé.

Caractères. 2°. Le *deutochlorure, sublimé corrosif,* est d'un blanc satiné, translucide ou même transparent. Il cristallise en prismes carrés ou en aiguilles. — Il a une saveur styptique et métallique très forte et très désagréable; il rougit le tournesol; c'est un poison des plus violens. — Il est soluble dans 20 p. d'eau f. et dans 3 p. d'eau b. Il cristallise par refroidissement; les cristaux sont anhydres. Il est soluble dans l'alcool. — Les acides augmentent sa solubilité sans le décomposer. — Il est beaucoup plus volatil que le protochlorure, et il cristallise en se condensant. — Lorsqu'on le triture avec du mercure il se change en protochlorure. A la température ordinaire il est décomposé par le fer, le zinc et le cuivre, à l'aide de l'humidité atmosphérique. En dissolution il est changé en protochlorure par l'étain assez rapidement, par le bismuth lentement, et plus lentement encore par l'antimoine et l'arsenic; il recouvre même l'argent d'une légère pellicule de chlorure de ce métal. Lorsque le deutochlorure se trouve en contact avec plusieurs métaux à la fois, il les attaque successivement dans l'ordre de leur affinité pour le chlore.

Les alcalis fixes caustiques employés en quantité insuffisante pour le décomposer complètement forment dans ses dissolutions un précipité cristallin couleur de brique ou noir, qui est un *oxi-chlorure*. — A l'état solide il absorbe beaucoup de gaz ammoniac, et se transforme en *ammonio-chlorure*. L'ammoniaque liquide forme dans ses dissolutions un précipité blanc qui est aussi un ammonio-chlorure; si la dissolution est acide il se produit à la fois des ammonio-chlorures insolubles et un hydro-chlorate ammoniacal. On obtient encore ce dernier en mêlant du

Digitized by Google

muriate d'ammoniaque à une dissolution de deutochlorure. — Lorsqu'on fait bouillir du deutochlorure avec du deutoxide de mercure, il se produit un *oxi-chlorure*. — L'hydrogène sulfuré, employé sans excès, forme dans ces dissolutions un précipité blanc grisâtre de *sulfo-chlorure*.

Le deutochlorure de mercure forme avec les chlorures des métaux positifs des combinaisons solubles et susceptibles de cristalliser, et il se combine facilement aussi avec le sel ammoniac; mais il paraît n'avoir aucune affinité pour le chlorure de plomb. Lorsqu'on chauffe ces composés avec précaution, l'eau se dégage d'abord, et le chlorure de mercure se sublime ensuite. — Le protochlorure d'étain sans excès le change en proto-chlorure. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure... | 0,7383 | — | 100 | $Hg^2Cl^2$ |
| Chlore.... | 0,2617 | — | 34,72 | |

On l'emploie beaucoup en médecine et dans la teinture; on s'en sert fréquemment aussi dans les laboratoires, comme chlorurant. — On le prépare, 1°. en soumettant à la sublimation un mélange de deutosulfate de mercure et de sel marin, ou un mélange de 2 p. de sulfate de mercure, 2 p. de sel marin et 1 p. de peroxide de manganèse; 2°. en soumettant à la sublimation un mélange de 2 p. de nitrate de mercure, 1 p. de sel marin et 1 p. de sulfate de fer calciné; 3°. en dissolvant du mercure dans de l'eau régale, et faisant cristalliser. Usage. Préparation.

3°. L'*oxi-chlorure de mercure* est cristallin, noir ou briqueté, insoluble dans l'eau. — Lorsqu'on le chauffe avec précaution il donne du gaz oxigène en proportion variable, avec du perchlorure et du protochlorure qui se subliment, et il reste de l'oxide rouge. — Les alcalis fixes caustiques le décomposent et en séparent tout le mercure à l'état de deutoxide. — Lorsqu'on le fait digérer avec du nitrate d'argent aiguisé d'acide nitrique, tout le mercure se dissout, et le chlore se combine avec l'argent. — Il est composé, d'après M. Soubeiran, de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide. . . . . | 0,7054 | — | 3[at] |
| Deutochlorure. . . | 0,2943 | — | 1 |

On l'obtient, 1°. en décomposant le deutochlorure par Préparation.



Digitized by Google

les alcalis fixes ou leurs carbonates sans excès; 2°. en faisant bouillir une dissolution de deutochlorure sur du deutoxide; 3°. en traitant le deutoxide par le chlore sans excès.

Caractères. 4°. Le *sulfo-chlorure de mercure* est blanc, insoluble dans l'eau et difficile à filtrer. — Chauffé dans un tube de verre, il se décompose en deutochlorure et deutosulfure qui se subliment. — Les acides sont sans action sur lui, excepté l'eau régale, qui finit par acidifier le soufre. — Les alcalis fixes caustiques ou carbonatés le noircissent et le changent en un mélange d'oxide et de sulfure qui ne retient pas de chlore. — Il est composé, selon M. H. Rose, de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutosulfure. . | 0,462 | — | 1[at] |
| Deutochlorure. | 0,538 | — | 1 |

Caractères. 5°. L'*ammonio-chlorure de mercure*, préparé en précipitant le deutochlorure par l'ammoniaque, est pulvérulent, blanc, fixe, et indécomposable par la chaleur. — L'eau le décompose, en dissout une partie et en sépare de l'*ammoniure blanc*. Par la potasse caustique on peut séparer tout le mercure contenu dans la dissolution, à l'état d'ammoniure. — Selon M. Soubeiran, il peut être considéré comme composé de 1 atome de deutochlorure et de 3 atomes d'ammoniaque.

6°. Le *deutochlorure ammoniacal, sel alembroth*, s'obtient en faisant sublimer, à parties égales, un mélange de deutochlorure de mercure et de sel ammoniac. Il est plus volatil et plus soluble que le deutochlorure simple. — Quand on opère la même combinaison par *voie humide* on obtient des cristaux prismatiques rhomboïdaux solubles qui sont composés, selon M. Soubeiran, de :

| | |
|---|---|
| Hydro-chlorate de mercure. . . | 0,727 |
| Hydro-chlorate d'ammoniaque. | 0,273 |

et qui par la dessiccation abandonnent de l'eau en se changeant en chlorure double.

Caractères. *Brômures*. — 1°. Le *protobrômure* est blanc, insoluble, analogue au protochlorure.

2°. Le *deutobrômure* a la plus grande analogie avec le

Digitized by Google

deutochlorure. — Il est blanc, volatil, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. — Il laisse dégager des vapeurs rutilantes par l'action des acides nitrique et sulfurique. — On l'obtient en traitant le mercure par le brôme gazeux; la combinaison a lieu avec chaleur et lumière. — Il est composé de : Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure... | 0,5736 | — | 100 | Hg Br² |
| Brôme.... | 0,4264 | — | 73 | |

*Iodures.* — Selon M. Berthemot, il y a trois iodures de mercure : —Les terres et leurs carbonates n'ont pas d'action sur les iodures de mercure. La potasse, la soude, la baryte et la strontiane les décomposent par l'intermédiaire de l'eau ou de l'alcool. La chaux et les carbonates alcalins ne les décomposent que sous l'influence de l'alcool. Il résulte de toutes ces décompositions de l'oxide de mercure et des combinaisons solubles d'iodure de mercure et d'iodure du métal de l'alcali précipitant.

1°. Le *proto iodure* est vert. Il est changé en deutoiodure et mercure métallique par l'acide muriatique et les iodures alcalins et alcalino-terreux. — Il se produit lorsqu'on précipite un sel de protoxide de mercure bien neutre par un iodure alcalin sans excès. Pour l'avoir très pur il faut employer le protoacétate. — Il doit être composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure... | 0,6222 | — | 100 | H I² |
| Iode..... | 0,3778 | — | 60,9 | |

2°. Le *deutoiodure* est rouge, fusible et volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acide hydriodique et dans les solutions des iodures alcalins, avec lesquels il forme des composés cristallisables. — L'hydrogène sulfuré forme dans les dissolutions du deutoiodure de mercure des précipités blancs qui contiennent 1 atome de sulfure et 1 atome d'iodure, et dont les propriétés sont analogues à celles du sulfo-chlorure. — Le deutoiodure de mercure se dissout très bien à chaud dans le deutochlorure ; par le refroidissement il se fait un dépôt jaune qui contient 1 atome d'iodure et 1 atome de chlorure. Caractères.



Digitized by Google

Composition. Le deutoiodure est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Mercure... | 0,4515 | — | 100 | $Hg\,I^2$ |
| Iode..... | 0,5485 | — | 121,8 | |

Composition. 3°. Le *troisième iodure* de mercure est jaune. — Il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoiodure.... | 0,42 | — | $1^{\text{et}}$ |
| Deutoiodure.... | 0,58 | — | 1 |

Il est souvent mélangé de deutoiodure, dont on peut se débarrasser par l'alcool. Pour l'avoir très pur il faut préparer un iodure alcalin ioduré qui contienne 2 atomes d'iode pour 1 atome d'iodure, et précipiter la dissolution par le protonitrate de mercure, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange.

Caractères. *Fluorure.* — Le *deutofluorure* est d'un jaune foncé, cristallisable en prismes. — L'eau le décompose par un contact prolongé en *oxi-fluorure* jaune, insoluble, et en hydro-fluate acide. — L'hydrogène sulfuré forme dans ces dissolutions un précipité blanc, pesant, qui est un *sulfo-fluorure ;* cette substance est décomposée par l'eau b. en sulfure noir et fluorure : l'acide sulfurique la décompose également. Chauffée dans un tube de verre, elle donne du mercure coulant, du gaz fluo-silicique et du sulfure de mercure.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Oxalate.* — L'*oxalate de deutoxide* est blanc, à peine soluble dans l'eau. Il noircit à la lumière et détone par la chaleur.

Caractères. *Acétates.* — 1°. L'*acétate de protoxide,* obtenu par la double décomposition du nitrate de protoxide et de l'acétate de soude, est blanc, légèrement nacré, gras, et doux au toucher. Préparé en faisant bouillir de l'acide acétique et du deutoxide de mercure, il se sépare par le refroidissement de la dissolution, sous la forme de cristaux ou de paillettes d'un blanc nacré. — Il est soluble dans 600 p. d'eau f. ; l'eau b. le décompose en sous-sel insoluble qui abandonne du mercure, et en un sel acide cristallisable.

Composition. — L'eau régale le change en deutochlorure. — Il est anhydre et contient 0,1995 d'acide.

Digitized by Google

2°. L'*acétate de deutoxide* est jaunâtre, incristallisable, gommeux, déliquescent, et soluble dans l'alcool. — L'eau le décompose en sous-sel jaune, ou peut-être en hydrate, et en un sel acide très soluble. — Les dissolutions concentrées se changent par l'évaporation en acétate de protoxide. — On l'obtient en faisant digérer à froid de l'acide acétique sur du deutoxide de mercure. Caractères. Préparation.

*Succinate.* — Le *succinate de deutoxide* est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide succinique, avec lequel il produit un sel acide cristallisable.

*Tartrate de potasse* et *de deutoxide de mercure.* — On obtient ce sel soit en faisant bouillir 6 p. de crème de tartre sur 1 p. de deutoxide de mercure, soit en mêlant du nitrate de mercure à de la crème de tartre. — Il est soluble et incristallisable. — Les alcalis caustiques ou carbonatés, les chlorures et les hydro-sulfates alcalins le décomposent complètement. Préparation. Caractères.

ARTICLE VII. — *Composés carbo-azotés.*

*Cyanure.* — Le *cyanure de mercure* est blanc, très pesant; il cristallise en longs prismes quadrangulaires. — Il n'a point d'odeur. — Sa saveur est styptique et très désagréable. C'est un poison très violent. — Il est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à la température ordinaire, et il cristallise facilement par refroidissement. Sa solution est neutre. — L'acide nitrique le dissout. L'acide sulfurique le convertit en une matière semblable à de l'empois, soluble dans l'eau. L'acide muriatique le décompose, et le change, par la distillation, en deutochlorure, avec dégagement d'acide hydro-cyanique. — Lorsqu'on le chauffe en vase clos il se fond; puis il se décompose complètement; il se dégage d'abord du cyanogène qui entraîne un peu de cyanure en vapeurs, puis du cyanogène et de l'azote, et il reste dans la cornue du mercure métallique et du charbon azoté. — L'hydrogène sulfuré le décompose complètement sans qu'il se forme de sulfo-cyanure. — La potasse caustique bouillante le dissout Caractères.

Digitized by Google

sans le décomposer. — Il est décomposé par le protochlorure d'étain, avec lequel il donne du deutochlorure d'étain, du mercure coulant, de l'acide hydro-cyanique, etc. — Il dissout, à l'aide de l'ébullition, le deutoxide de mercure, avec lequel il forme un *oxi-cyanure* dont la réaction est alcaline, et qui est composé de 3 atomes de cyanure et de 2 atomes de deutoxide.

Composition. Le cyanure de mercure contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mercure..... | 0,7417 | — | 1 at |
| Cyanogène... | 0,2583 | — | 2 |

Préparation. On le prépare en faisant bouillir 2 p. de bleu de Prusse pur et 1 p. de deutoxide de mercure dans 8 p. d'eau. On le dépouille d'une petite quantité d'oxide de fer qu'il peut contenir, en le faisant bouillir avec de l'oxide de mercure, qui se dissout, et qu'on change en cyanure par le moyen de l'acide hydro-cyanique.

2°. Le *prussiate de mercure ferrugineux*, obtenu en précipitant un sel de deutoxide de mercure par le prussiate de potasse, est un hydro-cyanate double. Il est blanc; mais il jaunit à l'air, et se décompose spontanément en produisant du bleu de Prusse. Il se décompose aussi par l'ébullition, et il s'en sépare du cyanure de mercure.

Préparation. 3°. *Fulminate, mercure fulminant.* — En faisant bouillir un mélange d'alcool et d'acide nitrique sur du mercure, ou mieux en dissolvant à chaud 1 p. de mercure dans 12 p. d'acide nitrique à 34°, ajoutant à la dissolution chaude 2 p. d'alcool à 36°, et continuant à chauffer encore pendant quelque temps, il se dépose une poudre blanche cristalline très fulminante. — Cette poudre détone très fortement par la chaleur, par le choc, par l'étincelle électrique et par le contact de l'acide sulfurique concentré. — L'acide sulfurique étendu la décompose à la longue, avec dégagement d'azote et d'acide carbonique. Elle se dissout dans l'acide muriatique. — La potasse caustique la décompose et en dégage de l'ammoniaque. — La découverte en est due à Howard. On s'en sert pour faire les amorces des fusils à percussion, en la mêlant avec les trois cinquièmes de son poids de poudre ordinaire. Quand

Caractères.

Usage.

Digitized by Google

elle est humectée avec au moins 0,30 d'eau, on peut la broyer sans danger. Sa force de projection est trente-deux fois au moins aussi grande que celle de la poudre ordinaire. 1 kilogramme suffit pour faire 60,000 amorces. — MM. Gay-Lussac et Liebig ont prouvé que c'est un fulminate ou cyanate de mercure. Selon M. Liebig, le mercure s'y trouve à l'état de protoxide; mais lorsqu'on fait bouillir le composé dans l'eau il s'en sépare du mercure coulant, et la liqueur laisse déposer par refroidissement des cristaux blancs de fulminate de deutoxide. Composition.

*Ammoniure.* — *L'ammoniure de deutoxide de mercure* est blanc, et insoluble à l'eau. — Il détone sur les charbons allumés; mais il perd cette propriété quand on l'a laissé exposé à l'air pendant quelques jours. — Lorsqu'on le chauffe en vase clos il s'en dégage d'abord de l'ammoniaque, puis de l'eau et du gaz azote, et il reste du mercure métallique. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutoxide de mercure... | 0,9272 | — | 1[at] |
| Ammoniaque..... | 0,0728 | — | 1 |

La quantité d'ammoniaque qu'il contient est telle, que son hydrogène sature exactement l'oxigène de l'oxide. — Fourcroy l'a obtenu le premier en faisant digérer de l'ammoniaque sur du deutoxide de mercure pendant plusieurs jours. Il se produit aussi lorsqu'on décompose l'ammonio-chlorure de mercure par la potasse caustique. Préparation.

ARTICLE VIII. — *Composés métalliques.*

*Chrômates.* — 1°. Le *chrômate* de *protoxide* est d'un rouge plus ou moins foncé et tirant sur l'orangé; sa nuance est d'autant plus brillante que la dissolution de laquelle on le précipite est plus étendue. — Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. — L'acide nitrique bouillant le dissout, le transforme en chrômate de deutoxide et nitrate de chrôme. — Il est très aisément décomposé par la chaleur : le mercure se sublime, il se dégage de l'oxigène et il reste de l'oxide de chrôme. Caractères.

2°. Le *chrômate de deutoxide* est d'un brun-violet, insoluble dans l'eau, mais beaucoup plus soluble dans les Caractères.

Digitized by Google

acides que le chrômate de protoxide ; les liqueurs sont de couleur améthiste. Lorsqu'il est dissous dans la moindre quantité possible d'acide, les sels de protoxide de mercure en précipitent la plus grande partie de l'acide chrômique.

*Alliages* ou *amalgames*. — Les *amalgames* sont tous décomposés par la chaleur ; cependant les dernières traces de mercure sont quelquefois difficiles à séparer des métaux avec lesquels il était allié ; et de plus on remarque que le mercure entraîne toujours avec lui une petite quantité du métal allié, lorsque ce métal n'est pas absolument fixe. — Les amalgames qui contiennent un grand excès de mercure sont mous ou même liquides, mais lorsqu'on les comprime dans une enveloppe poreuse, comme une peau de chamois ou des planches préparées en sciant des pièces de bois perpendiculairement aux fibres, l'excès de mercure est expulsé, et il reste des amalgames consistans dont la composition est définie, et qui pour la plupart sont solides et susceptibles de cristalliser.

Nous ne mentionnerons ici qu'un petit nombre d'amalgames, ayant traité des autres à l'article des divers métaux.

*Alcalis, terres*. — Le mercure s'unit facilement aux radicaux des alcalis et des terres alcalines, mais il ne se combine pas avec ceux des terres. — L'amalgame contenant 0,037 de sodium a la couleur de l'étain ; il est cassant et lamelleux comme le zinc.

*Plomb*. — Le *mercure* peut absorber jusqu'à la moitié de son poids de plomb sans perdre sa liquidité ; mais alors il tache les doigts et il *fait la queue*, c'est-à-dire que les gouttes, au lieu d'être globuleuses, prennent une forme allongée. — Lorsqu'il contient de $\frac{1}{4000}$ à $\frac{1}{500}$ de plomb il acquiert la propriété de prendre une surface parfaitement plane dans le verre, et l'on peut alors s'en servir avec avantage pour graduer les tubes, etc.

*Bismuth*. — Le *bismuth* se combine très facilement avec le mercure. Lorsque l'amalgame est saturé de bismuth il est susceptible de cristalliser ; mais quand il contient un excès de mercure il est presque aussi liquide que ce métal pur, et il a la propriété de pouvoir dissoudre beaucoup de plomb sans se

Digitized by Google

solidifier. C'est à cause de cela qu'on introduit souvent du bismuth et du plomb dans le mercure, par fraude : cependant, quoique très liquide, il fait alors toujours la queue. Lorsqu'on le distille il se décompose; mais le mercure entraîne avec lui une quantité notable de bismuth, lors même qu'on opère la distillation à la température la plus basse possible.

*Étain.* — Selon M. Kupfer, il y a en général contraction dans les amalgames d'étain; mais dans celui qui est formé de 1 p. d'étain et 2 p. de mercure, il n'y a ni contraction ni dilatation. La densité de cet alliage est, à 17° cent., de 11,4683.

*Divers métaux.* — Selon M. Daniell, lorsqu'on plonge dans du mercure des tiges d'étain, de plomb, de zinc, d'argent ou d'or, au bout d'un temps plus ou moins long elles se couvrent de cristaux d'amalgame. La même chose n'a pas lieu avec le platine; mais si l'on verse en même temps sur le mercure de l'eau acidulée par de l'acide acétique ou contenant en dissolutiou un sel neutre, l'amalgame se forme, et il y a en même temps dégagement d'hydrogène et formation d'acétate de mercure.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Le genre *mercure* ne renferme que huit espèces, qui sont :

1°. Le *mercure métallique*,
2°. Le *sulfure simple* ou *cinabre*,
3°. Le *protosulfure zincifère*,
4°. Le *deutosulfure zincifère*,
5°. Le *séléniure*,
6°. Le *Protochlorure*,
7°. L'*iodure*,
8°. L'*amalgame d'argent*. (Voy. *Argent*.)

On trouve le mercure dans les terrains anciens, mais seulement en petite quantité. Il n'est abondant que dans les grès et dans les calcaires qui sont superposés au terrain houiller, principalement, à ce qu'il paraît, dans les calcaires jurassiques. Les mines de mercure les plus con- Gisement.

Digitized by Google

sidérables sont situées à Idria en Carniole, à Almaden en Espagne, à Huancavelica au Pérou, et au Japon.

1°. *Mercure métallique* ou *natif*. — Le *mercure natif* se trouve en gouttelettes de toutes grosseurs disséminées dans la roche, dans des pyrites ou dans des masses de cinabre. Il est toujours à peu près pur. Lorsqu'il renferme des matières étrangères on en reconnaît la présence par la distillation dans le matras, le mercure se volatilise, et les corps étrangers restent au fond du matras. — Il y a aux environs d'Idria une couche de schiste argileux, intercalé dans un calcaire compacte, qui contient une assez grande proportion de mercure natif pour qu'on puisse l'exploiter avec bénéfice. Ce métal n'y est jamais mélangé de cinabre; il n'est accompagné que de pyrite de fer. On soumet le minerai au lavage sur des tables et l'on extrait de cette manière la plus grande partie du mercure à l'état de pureté, et le reste mêlé avec la pyrite. Le schiste argileux qui lui sert de gangue est d'un gris noir, à cassure lisse dans un sens, grenue et matte dans tous les autres sens, doux au toucher, et susceptible de faire pâte avec l'eau; les parties stériles sont employées dans des fabriques de poteries. Il est à peine attaquable par l'acide muriatique bouillant, et il est composé de :

Minerai d'Idria.

| | | |
|---|---|---|
| Silice | 0,610 | 1,000 |
| Alumine | 0,265 | |
| Protoxide et peroxide de fer | 0,045 | |
| Eau et bitume | 0,080 | |

Gisement.

2°. *Sulfure, cinabre*. — Le *cinabre* est la seule substance mercurielle qu'on trouve en grandes masses. Le plus souvent il est disséminé dans des schistes argilo-bitumineux ou dans des calcaires compactes, et il est fréquemment accompagné de pyrites de fer et de cuivre.

Caractères.

— Il est tantôt d'un rouge très foncé et presque noir, et un peu métalloïde, et tantôt d'un beau rouge de cochenille. Il a l'éclat diamantaire. Il est transparent, translucide ou opaque. Il cristallise sous diverses formes qui dérivent d'un rhomboïde de 71°45′ ou d'un prisme hexaèdre régulier dans lequel la hauteur est à l'apothème

Digitized by Google

à peu près : : 93 : 35. Il est tendre et cassant ; sa cassure est lamelleuse dans un sens, et grenue dans les autres sens ; sa poussière est d'un rouge vif. Sa p. s. est de 8,098. — Au chalumeau il se sublime dans le matras : le sublimé est noirâtre, mais sa raclure est rouge. Dans le tube ouvert il donne à la fois, par le grillage, un sublimé de mercure et un sublimé de cinabre : le mercure se dépose plus loin que le cinabre. Lorsqu'il contient des gangues elles restent au fond du matras. — Sa composition est absolument la même que celle du deutosulfure artificiel. Composition.

A Idria le cinabre se trouve dans une roche argilo-calcaire brune ou noire, que l'on croit appartenir à la formation jurassique. Il est souvent mélangé d'une grande quantité de pyrite, et quelquefois de mercure natif. La teneur moyenne des minerais est de 0,086 de mercure ; on les partage en divers lots, selon leur richesse, et l'on boccarde les menus débris pour les soumettre ensuite au lavage sur des tables à secousse. — Les morceaux les plus riches contiennent 0,75 de cinabre mêlés avec 0,25 d'argile noire bitumineuse non calcaire. — Il y en a une variété qu'on désigne par l'épithète de *coralliforme*, et qui est remarquable par sa composition. Elle est noire, luisante, à cassure grenue matte, et présente dans sa masse des nodules irrégulièrement disséminés de la grosseur d'un pois ou d'une noisette : ces nodules sont feuilletés, et souvent imprégnés de cinabre. Un échantillon stérile a donné à l'analyse : Minerai d'Idria. Composition.

| | |
|---|---|
| Fluo-phosphate de chaux... | 0,400 |
| Carbonate de chaux..... | 0,070 |
| Carbonate de magnésie..... | 0,055 |
| Argile..... | 0,385 |
| Charbon..... | 0,020 |
| Eau et bitume..... | 0,070 |
| | 1,000 |

Le fluo-phosphate de chaux paraît être la substance dominante dans les nodules.

On a trouvé dans le *schlich* qui provient du lavage des Schlich.

Digitized by Google

minerais menus :

| | |
|---|---|
| Argile..... | 0,374 |
| Carbonate de chaux..... | 0,118 |
| Carbonate de magnésie... | 0,106 |
| Pyrite de fer..... | 0,198 |
| Cinabre..... | 0,173 |
| Bitume et eau..... | 0,031 |
| | 1,000 |

Il ne renferme pas de phosphate de chaux. La matière pierreuse est une dolomie argileuse.

3°., 4°. *Sulfures zincifères.* — Ces deux espèces ont été découvertes, par M. Herrera, à Calebraz dans le district del Doctor, au Mexique. Elles sont accompagnées de mercure métallique. La roche dans laquelle elles se trouvent est un calcaire qui recouvre immédiatement le grès rouge. — Le *protosulfure zincifère* ressemble à l'argent gris, mais sa poussière est plus noire et plus tachante. Composition Sa p. s. est de 5,56. — Il est composé, selon M. Del Rio, de :

| | |
|---|---|
| Mercure.... | 0,190 |
| Zinc..... | 0,240 |
| Sélénium... | 0,490 |
| Soufre..... | 0,015 |
| Gangue..... | 0,060 |
| | 0,995 |

Il contient en outre peu de chlore. — Le *deutosulfure zincifère* est d'un rouge de cinabre. Sa p. s. est de 5,66. Il ne diffère du précédent, selon M. Del Rio, qu'en ce que le protosulfure de mercure est remplacé par du cinabre. — Au chalumeau ces deux minéraux brûlent avec une flamme violette, et en répandant une forte odeur de chlore pourri.

Gisement. 5°. *Séléniure.* — Le *séléniure* de mercure a été découvert au Harz par M. de Zincken. On ne l'a pas encore trouvé pur, mais seulement combiné avec le séléniure de plomb. Caractères. — Il est d'un gris de plomb passant au gris de fer, quelquefois irisé à la surface. Il est lamelleux, et il possède un clivage triple oblique, mais presque

Digitized by Google

rectangulaire. Sa p. s. est de 7,30. — Au chalumeau il donne un sublimé cristallin de séléniure de mercure, et lorsque ce séléniure s'y trouve en proportion considérable la matière entre en ébullition; si l'on y ajoute du carbonate de soude ou de l'étain, il se volatilise du mercure. Dans le tube ouvert il produit un sublimé de sélénite de mercure en gouttes jaunâtres qui ont le même aspect que l'oxide de tellure. — Les échantillons qui ont été analysés par M. H. Rose étaient composés de 1 atome de séléniure de mercure et 2 atomes de séléniure de plomb; mais il paraît que les deux séléniures se combinent en toutes proportions. Composition

6°. *Protochlorure.* — Cette espèce est très rare; elle se présente en petits grains cristallins disséminés dans les minerais de cinabre. Elle est d'un gris cendré, quelquefois jaunâtre ou verdâtre, translucide sur les bords, très tendre. Elle a l'éclat diamantaire. Sa forme principale est un octaèdre isoscèle dont les angles sont de 98°4′ et 138°. — Au chalumeau elle donne un sublimé blanc sur le charbon; dans le matras, avec la soude, elle laisse dégager du mercure métallique, et avec le sel de phosphore cuivreux elle produit une flamme d'un beau bleu d'azur. — Klaproth a trouvé dans un échantillon : Caractères.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de mercure... | 0,760 | 1,000 |
| Acide muriatique... | 0,164 | |
| Acide sulfurique.... | 0,076 | |

D'après cette analyse il paraîtrait que le chlorure de mercure, à l'état natif, est combiné avec le sulfate de mercure.

7°. *Iodure.* — M Del Rio a annoncé avoir découvert de l'iodure de mercure au Mexique. Ce minéral est d'un rouge plus foncé que le cinabre, et il est accompagné d'un iodure terreux qui paraît avoir la magnésie pour base.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les produits d'arts relatifs au mercure sont, 1°. le *mercure* du commerce, 2°. les *résidus* du traitement des

Digitized by Google

minerais, 3°. les *suies* qui proviennent de ce traitement, 4°. le *cinabre* et le *vermillon* du commerce, 5°. et les *préparations pharmaceutiques*, telles que l'oxide rouge.

Mélanges. 1°. Le *mercure* du commerce est souvent falsifié par du plomb, du bismuth, de l'étain. On reconnaît cette falsification au moyen de la distillation : les trois métaux étrangers restent à peu près en totalité au fond du tube ou de la cornue qui sert à faire l'opération.

Distillation. 2°. *Résidus*. — On extrait le mercure de ses minerais par voie de distillation ou par voie de grillage. Dans le pays de Deux-Ponts on distille dans des cornues, et alors on mêle le minerai, qui est très bitumineux, avec de la chaux. Dans ce cas la désulfuration est opérée par cet alcali, à la faveur des matières charbonneuses, et les résidus doivent contenir du sulfure de calcium : mais il n'en a été fait aucune analyse. — A Idria et à Almaden on chauffe le minerai dans des fourneaux prismatiques à étages, semblables à des fours à porcelaine, et qu'on chauffe comme des fours à briques. On met les gros morceaux dans l'étage inférieur, pêle-mêle comme des morceaux de pierre à chaux; et le schlich, placé dans des assiettes en terre cuite, occupe les étages supérieurs. Le courant d'air qui traverse les fours opère le grillage du cinabre; le soufre est converti en acide sulfureux, et le mercure, devenu libre, se condense dans des chambres ou dans des *aludels*, à travers lesquels on fait passer toutes les vapeurs. L'examen des résidus recueillis à Idria a fait voir qu'il n'y reste pas la plus petite trace de cinabre. Les morceaux qu'on soumet à la calcination sont souvent fort gros, et quand ils sortent du four ils sont noirs et charbonnés, excepté sur une petite épaisseur à leur surface; cela prouve qu'ils n'éprouvent qu'une combustion superficielle, et par conséquent que la désulfuration du cinabre par grillage ne s'opère qu'au milieu de l'atmosphère, et quand il est réduit en vapeurs. Comme les minerais de mercure sont presque toujours en même temps bitumineux et calcaires, quelques personnes ont pensé que la chaux jouait un rôle dans leur désulfuration; mais l'analyse des résidus d'Idria

Grillage

Digitized by Google

a montré qu'il n'en est rien, puisqu'on n'y a pas trouvé la plus petite quantité de sulfure de calcium. — La chaleur nécessaire pour calciner les minerais de mercure n'est pas très forte; car les résidus retiennent une proportion assez considérable d'acide carbonique. On a trouvé le résidu des schlichs d'Idria composé de :

| | |
|---|---|
| Argile | 0,622 |
| Chaux | 0,080 |
| Magnésie | 0,050 |
| Oxide de fer | 0,116 |
| Acide carbonique et humidité | 0,132 |
| | 1,000 |

0,09 de silice provenant de l'argile sont rendus solubles dans la potasse, par suite de la réaction de la chaux.

3°. *Suies.* — Dans le traitement des minerais, outre le mercure coulant on recueille dans les chambres et dans les *aludels* des suies noirâtres qui sont très riches, et dont on tire parti en les mêlant avec le minerai. Proust a trouvé dans la suie d'Almaden : Composition.

| | |
|---|---|
| Mercure très divisé | 0,660 |
| Protochlorure de mercure | 0,180 |
| Cinabre | 0,010 |
| Sulfate d'ammoniaque | 0,035 |
| Sulfate de chaux | 0,010 |
| Acide sulfurique libre | 0,025 |
| Noir de fumée | 0,050 |
| Eau | 0,025 |
| | 0,995 |

L'acidité de ces suies s'oppose à ce qu'on se serve de tuyaux de fonte pour opérer la condensation du mercure. Dans un essai qui a été fait à Almaden avec de semblables tuyaux, il s'est formé sur les parois de ceux-ci une croûte que Proust a trouvée composée de :

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Mercure..... | 0,440 |
| Sulfate de protoxide de fer... | 0,235 |
| Alun..... | 0,145 |
| Sulfate de chaux..... | 0,009 |
| Protochlorure de mercure.... | 0,035 |
| Cinabre..... | 0,063 |
| Charbon..... | 0,048 |
| | 0,975 |

Mélanges. 4°. *Cinabre* et *vermillon*. — Ces substances peuvent être mélangées frauduleusement de *minium*, de *colchotar*, de *brique pilée*, de *sang-dragon* et de *réalgar*. — On reconnaît la présence des trois premières substances en chauffant dans un matras : le cinabre se sublime, et les autres substances restent au fond. Lorsqu'il y a du minium il se dégage un peu d'acide sulfureux et de mercure métallique. — On reconnaît la présence du *sang-dragon* au moyen de l'alcool, qui dissout cette substance. — Enfin on constate la présence du réalgar en faisant digérer le cinabre dans de l'ammoniaque : le réalgar se dissout seul, et en saturant la liqueur ammoniacale par un acide, il se précipite, et l'on peut le doser.

Mélanges. 5°. *Oxide rouge*. — L'*oxide rouge* de mercure est quelquefois falsifié par un mélange de *cinabre* et de *minium*. — Quand il contient du cinabre il ne se dissout pas en totalité dans l'acide nitrique. — Quand il est mélangé de minium, en le chauffant dans le tube de verre, la matière mercurielle se sublime, et l'oxide de plomb reste au fond du tube.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Nature des matières. *Essai*. — Les matières mercurielles que l'on peut avoir à essayer par la *voie sèche* contiennent le mercure, 1°. à l'état métallique, libre ou allié à divers métaux; 2°. ou à l'état d'oxide; 3°. ou à l'état de sulfure, de séléniure, de chlorure ou d'iodure. On essaie toutes ces matières, pour mercure, de la même manière; seulement on traite les unes

Digitized by Google

sans addition, et les autres avec addition d'un réactif convenable. Voici comment on procède.

*Essai pour mercure.* — On distille la matière dans une cornue, et l'on recueille le mercure qui se vaporise soit dans le col même de la cornue, soit dans un récipient, tel qu'un ballon ou une capsule contenant de l'eau. Lorsqu'on n'opère que sur une petite quantité, 10 grammes tout au plus, comme il convient de le faire quand on n'a pour but que de doser le mercure, on peut se servir d'une cornue de verre nue; on chauffe graduellement sur un feu de charbon bien allumé, dans un fourneau à réverbère, et l'on pousse le feu, vers la fin, jusqu'à ramollir le verre, en ayant soin de maintenir le dôme de la cornue assez chaud pour qu'il ne puisse pas s'y condenser de mercure, et pour que ce métal passe en totalité dans le col. Quand l'opération est terminée en coupe ce col, on le pèse, puis on en détache le mercure; on le pèse de nouveau, et l'on a le poids du métal par différence; ou bien on en détache le mercure avec une barbe de plume, on le fait tomber dans l'eau, on chauffe celle-ci pendant quelques instans, si cela est nécessaire, pour que le mercure se rassemble en un seul globule; on décante l'eau, on sèche le mercure à la température ordinaire, et on le pèse. Le mercure se condense toujours en totalité dans le col, sous forme d'une rosée métallique, et il n'en sort pas de la cornue à l'état de vapeur : cependant, pour éviter toutes chances de perte, on fait plonger à demi le bec de la cornue dans de l'eau, et l'on peut même y introduire une mèche de linge qui y pénètre de 1 à 2 centimètres, et qui plonge dans le liquide : par ce moyen l'intérieur du col de la cornue est constamment rafraîchi par de la vapeur d'eau que produit la condensation des vapeurs mercurielles, et s'il se dépose du mercure vers l'orifice on le retrouve dans le linge, qu'on agite dans l'eau du récipient.

Opération.

Précaution.

Lorsqu'on opère sur des quantités un peu considérables de matières mercurielles, comme il faut chauffer fortement vers la fin pour que la chaleur pénètre jusqu'au centre des masses, on ne peut plus se servir de verre nu :



Digitized by Google

il faut employer soit des cornues de verre lutées, soit des cornues de grès ou de porcelaine imperméables. Dans les ateliers où l'on traite des amalgames on fait usage de cornues de fonte faites de deux pièces.

Réductifs. On distille sans addition les matières qui contiennent le mercure à l'état métallique ou à l'état d'oxide; mais pour les autres il est nécessaire d'ajouter un réactif qui retienne le soufre, le sélénium, etc. Ce réactif peut être, 1°. un métal, tel que le fer, 2°. le cuivre ou l'étain, 3°. le flux noir ou un mélange de chaux caustique et de charbon. — On se sert le plus souvent du fer métallique en limaille. Pour le cinabre pur il ne faudrait rigoureusement que 0,231 de ce métal; mais comme celui-ci ne peut pas être obtenu en poudre impalpable, et que les grains dont se compose la limaille ne se sulfurent jusqu'au centre que lentement et par cémentation, il convient d'en employer un excès, 50 pour 100 environ, afin qu'il ne se sublime pas de cinabre non décomposé. Cette même proportion suffit pour les séléniures, etc. — Quand on se sert du flux noir on en ajoute à la matière de la moitié aux deux tiers de son poids. — Quant à la chaux caustique, on l'emploie dans la proportion d'environ un tiers, et on la mêle avec un tiers de son poids de charbon en poudre. Dans tous les cas il est bon, lorsque le mélange est introduit dans la cornue, de le recouvrir d'une légère couche de réactif pur, afin que rien n'échappe à son action.

Fer. Flux noir. Chaux.

*Essai pour sulfure, etc.* — Quand on veut essayer une matière mercurielle pour savoir combien elle contient de sulfure, de séléniure, etc., on la distille dans une cornue de verre, sans addition : la substance sublimée se condense dans le col, et on la dose en pesant celui-ci, comme cela se fait pour le mercure.

Influence des gangues. Les minerais sulfurés sont souvent mélangés de matières bitumineuses et de carbonate de chaux; alors, quand on veut en faire l'essai pour cinabre, il arrive qu'une partie de celui-ci est décomposée soit par le carbone, soit par le concours de la matière bitumineuse et de la chaux, et qu'il se dégage du mercure métallique

Digitized by Google

avec le cinabre, quoique le minerai ne contienne que du sulfure. Dans ce cas, après avoir pesé le mélange de cinabre et de mercure, on traite ce mélange par l'acide nitrique, qui ne dissout que ce dernier, on prend le poids du résidu qui est du cinabre pur, on a par différence le poids du mercure, et l'on calcule à quelle quantité de sulfure il correspond. Si la décomposition du cinabre est principalement produite par la chaux, on évite cette décomposition en traitant le minerai, avant de le distiller, par l'acide acétique, l'acide nitrique ou l'acide muriatique, qui dissolvent le carbonate calcaire.

Quand un minerai de mercure n'a pour gangue que des matières fixes on détermine sa richesse par une simple calcination qui sublime toute la substance mercurielle.

*Épreuves en petit.* — Il y a plusieurs moyens de reconnaître la présence d'une petite quantité de mercure dans une matière quelconque. Voici quels sont ces moyens.

1°. On mélange la matière avec de la limaille de fer ou avec de l'étain métallique, ou enfin avec de la litharge, et l'on fait chauffer le mélange à la chaleur rouge dans un tube fermé par un bout. Le mercure se sublime et se rassemble dans la partie la plus froide du tube, sous forme d'une efflorescence grise qui, étant agitée, s'agglomère et prend l'éclat métallique. Fer.

2°. On place un mélange semblable sur une brique ou sur un corps quelconque chauffé au rouge, et l'on expose au-dessus et aussi près que possible une lame d'or bien polie : s'il y a du mercure la lame blanchit aussitôt. Or.

3°. M. Smithson met un petit grain de la substance à essayer sur une feuille d'or, avec de l'étain, dans une goutte d'acide muriatique. Quand il y a du mercure il se forme aussitôt un amalgame d'or sur la feuille, et en lavant celle-ci la place qu'occupait la matière présente une tache blanche métallique. Or et étain.

*Préparation.* — Nous avons fait remarquer que le mercure simplement distillé n'est jamais pur, parce qu'il



Digitized by Google

entraîne toujours avec lui une certaine quantité de divers métaux. Cette quantité est très petite, et peut être négligée sans erreur sensible lorsqu'on ne se propose que de doser le mercure; mais quand on veut avoir le métal à l'état de pureté parfaite il faut le soumettre à diverses opérations après qu'on l'a distillé.

Pour en séparer les métaux amalgamés on peut employer l'un des moyens suivans :

Air. 1°. Le premier est dû à Priestley. Il consiste à mettre un certain volume de mercure dans un flacon assez grand pour pouvoir en contenir quatre fois autant, à boucher ce flacon, et à l'agiter fortement pendant quelques instans. Après vingt ou trente secousses on le débouche, et l'on renouvelle l'air qu'il renferme, à l'aide d'un soufflet. On le bouche de nouveau et on l'agite, etc. Il ne tarde pas à se former à sa surface une poudre noire qu'on peut séparer en renversant le flacon, le débouchant, et laissant écouler le mercure par l'orifice, en partie bouché avec le doigt. On réitère ces opérations jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de poudre noire; alors le mercure est pur, et dans ce cas quand on l'agite il rend un son clair, tandis que quand il contient du plomb il sonne dans le flacon comme si c'était de l'argile.

Acide nitrique. 2°. On met dans un flacon le mercure avec un peu de nitrate de mercure ou une petite quantité d'acide nitrique étendu; on agite le tout fortement pendant une minute ou deux, et l'on sépare ensuite par le lavage les parties solubles, ainsi que la poudre jaune qui s'est formée.

Acide sulfurique. 3°. On verse le mercure dans une terrine jusqu'à la hauteur d'un demi-pouce du bord, on y ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau, on laisse le tout en cet état pendant une semaine ou deux à la température ordinaire, en ayant soin de remuer fréquemment; puis on sépare le métal de l'oxide, et on le lave. L'acide sulfurique agit plus promptement lorsqu'on y ajoute un peu de sulfate de mercure.

Chlorures. 4°. M. Karsten a reconnu qu'on sépare complètement du mercure le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, l'ar-

Digitized by Google

senic, etc., qu'il peut contenir, en l'agitant avec une dissolution de deutochlorure de fer, de cuivre ou de mercure. Ces deutochlorures sont ramenés à l'état de protochlorures, et les métaux amalgamés sont attaqués par le chlore avant le mercure. Si l'on employait un excès de deutochlorure, et que l'action fût trop long-temps prolongée, une partie du mercure serait convertie en protochlorure.

Le mercure purifié est souvent recouvert d'une pellicule grise qui se compose de diverses matières pulvérulentes. On en sépare facilement cette pellicule en le mettant dans un flacon avec du sucre en poudre un peu humecté, et en agitant fortement, et transvasant ensuite dans un entonnoir de papier : toutes les impuretés adhèrent au sucre, et s'attachent au papier. Il est encore plus commode et plus simple de se servir d'un petit réservoir florentin en forme de tube (fig. 5, pl. 12). On verse le mercure dans le grand tube A, on l'y laisse quelques instans en repos, et on le fait couler ensuite par le petit tube B; il sort parfaitement net. Nettoyage.

Digitized by Google

# CHAPITRE XXVI.

## DU PLOMB.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Caractères. *Métal.* — Le plomb est du nombre des *métaux* les plus anciennement connus. Il est d'un blanc bleuâtre, très éclatant lorsque sa surface est nouvelle. Il n'a presque pas de saveur; mais il a une odeur particulière très prononcée. — Il est très mou : on peut le rayer avec l'ongle. Il tache les corps en gris bleuâtre. Il occupe le sixième rang parmi les métaux par rapport à la malléabilité, et le huitième rang par rapport à la ductilité; on le réduit aisément en feuilles très minces au laminoir. Sa ténacité est très faible, et telle qu'un fil de 2 millimètres de diamètre rompt sous un poids de 9 kilogrammes. — La p. s. du plomb parfaitement pur est de 11,445, selon M. Berzelius, et de 11,3803 à 17° cent. selon M. Kupfer; la p. s. du plomb du commerce est de 11,3522. Elle diminue un peu par l'écrouissage; ce qui est le contraire de ce qui arrive avec les autres métaux; cependant elle augmente un peu lorsqu'on soumet le plomb au choc du mouton après l'avoir enveloppé dans une bague.

Fusibilité. Le plomb entre en fusion à la température de 334°, selon M. Kupfer, long-temps par conséquent avant de devenir rouge. — Lorsqu'on le chauffe plus fortement il se volatilise, et répand des fumées visibles dans l'air. Sa volatilité est telle, que dans un creuset brasqué il perd 0,005 de son poids à la température d'environ 50° p., et 0,09 à la température de 150°. — On peut l'obtenir

Volatilité.

Digitized by Google

cristallisé en pyramides quadrangulaires par refroidissement lent.

Il forme au moins quatre oxides avec l'oxigène ; savoir, le *suboxide*, le *protoxide*, le *minium* et le *peroxide* ou *oxide puce*. — Le plomb se ternit promptement à l'air et devient d'un gris-noir en se couvrant d'une pellicule de suboxide ; le même effet a lieu rapidement lorsqu'on chauffe du plomb au contact de l'air à une température insuffisante pour le fondre. — Si on le chauffe jusqu'à fusion il brûle rapidement, se convertit en protoxide, et répand dans l'atmosphère des vapeurs qui brûlent avec une flamme d'un blanc livide ; quand la chaleur est assez forte pour faire fondre l'oxide, le plomb s'en imbibe ; il perd son éclat et sa ductilité, il devient cassant et feuilleté, et toutes les faces de fracture sont ternes et livides ; mais il reprend toutes les propriétés qu'il possède à l'état de pureté en le fondant au contact du charbon, qui réduit la petite quantité d'oxide dont il est pénétré. — Le plomb ne décompose l'eau ni à l'aide de la chaleur ni à la faveur des acides. — Les acides non oxidans ne l'attaquent pas ; mais lorsqu'il y a contact de l'air ils le dissolvent peu à peu en déterminant l'absorption de l'oxigène atmosphérique. L'acide carbonique, quoique très faible, suffit même pour produire ce résultat : de là vient que lorsqu'on laisse du plomb humecté d'eau dans l'air, il se recouvre peu à peu d'une croûte de carbonate. L'acide nitrique attaque très facilement le plomb, même à froid ; il le convertit en protoxide, et le dissout. L'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate de protoxide, avec dégagement de gaz acide sulfureux. Lorsqu'on chauffe du plomb avec de l'acide arsénique ou de l'acide arsénieux il se dégage de l'arsenic, et il se forme à la fois de l'arsénite et de l'arséniure. L'acide muriatique ne l'attaque pas sensiblement ; mais l'eau régale le change en chlorure.

Oxidans. Air. Eau. Acides.

Le plomb est très facilement oxidé par le deutoxide de cuivre, qu'il ramène en totalité à l'état de protoxide ; il peut aussi réduire le protoxide, mais non pas en

Oxides de cuivre.

Digitized by Google

totalité, parce que l'oxide de plomb qui se produit retient une portion du protoxide de cuivre en combinaison, et l'empêche de réagir sur le plomb métallique; et aussi parce que le plomb, étant très fusible, tombe promptement au fond des creusets, et se soustrait ainsi à l'action des oxides. — Le nitre attaque promptement le plomb à l'aide d'une chaleur peu élevée : il se forme une combinaison fusible de protoxide et de potasse. Il faut 4 p. de ce sel pour oxider 10 p. de plomb. — Les sulfates neutres et les carbonates alcalins sont sans action sur ce métal; mais les sulfates acides l'oxident.

Sels.

Le soufre, le sélénium, le phosphore, l'arsenic, se combinent directement avec le plomb. — Le plomb s'unit avec la plupart des métaux; mais il ne s'allie pas avec le fer, et il ne s'allie qu'imparfaitement avec le cuivre, le titane, l'urane, le cérium, le cobalt et le nickel. — Son atome pèse 1294,498 Pb.

Gazolites.

Métaux.

Atome.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides de plomb* sont facilement réductibles par le gaz hydrogène, le charbon, les corps combustibles, le soufre, etc., et par les métaux très oxidables.

Réductifs.

1°. Le *suboxide* est pulvérulent et d'un gris-bleu ou d'un gris-noir. Les acides non oxidans le transforment en protoxide qui se dissout et en plomb métallique. — Il se forme par l'oxidation du plomb à l'air à une température basse et par la calcination de l'oxalate en vase clos.

Caractères.

2°. Le *protoxide* préparé par *voie sèche* et non fondu porte le nom de *massicot*. Il est pulvérulent et d'un jaune pâle. Il se fond très facilement : pendant qu'il est liquide il est transparent et d'un jaune-orange; en se solidifiant il cristallise en lames micacées, transparentes, jaunes ou jaunes rougeâtres : il prend alors le nom de *litharge*. — Le protoxide de plomb est sensiblement soluble dans l'eau pure, à laquelle il communique une réaction alcaline; mais il ne se dissout pas dans l'eau qui con-

Caractères.

Digitized by Google

tient un sel quelconque. — Il se combine avec la plus grande facilité avec tous les acides, mêmes les plus faibles; aussi attire-t-il assez promptement l'acide carbonique de l'air : c'est une base énergique qui se rapproche des terres alcalines par l'ensemble de ses propriétés.

Le soufre réduit la litharge et est amené par cet oxide à l'état d'acide sulfureux qui se dégage; et s'il est en excès il se forme du sulfure de plomb. — L'arsenic est converti en acide arsénieux : lorsqu'il est dans la proportion de 1 atome pour 1 atome de litharge il se forme de l'arsénite et de l'arséniure; mais quand la litharge domine il ne se produit que du plomb pur et de l'arsénite. — Le sélénium se combine avec la litharge sans la réduire. — Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le cuivre, etc., réduisent la litharge; mais le plus souvent la réduction n'est que partielle, parce qu'il se forme une combinaison d'oxide de plomb et de l'oxide du métal qui opère la réduction, sur laquelle celle-ci n'a presque plus d'action. (*Voy.* T. Ier, p. 352.)

Gazolites. Métaux.

L'oxide de plomb peut se combiner par *voie sèche* et par *voie humide* avec les alcalis caustiques et avec les terres alcalines; plusieurs de ces combinaisons sont solubles, et même cristallisables. Il faut 11 p. de potasse pour dissoudre 1 p. d'oxide de plomb; par évaporation le composé cristallise en paillettes; si on laisse sa dissolution exposée à l'air pendant plusieurs mois elle attire l'acide carbonique atmosphérique, et l'oxide de plomb s'en sépare à l'état anhydre et sous forme de petits cristaux dodécaédriques blancs et demi transparens, selon M. Houttou-Labillardière. — Il faut 13 p. de soude pour dissoudre 1 p. d'oxide de plomb. — La combinaison de chaux soluble renferme 9 p. de cette terre pour 1 p. d'oxide; quoiqu'elle exige beaucoup d'eau pour se dissoudre, on peut l'obtenir cristallisée en petites aiguilles par évaporation en vase clos. — La combinaison de baryte ne cristallise pas. — Les composés alcalins sont tous très fusibles; mais ceux qui renferment des terres alcalines ne se fondent que lorsque l'oxide de plomb s'y

Alcalis. Potasse. Soude. Chaux. Baryte.

Digitized by Google

trouve en très grand excès. (*Voy.* T. Ier, p. 510.) —

Oxides. La litharge peut former des composés fusibles avec la plupart des oxides métalliques. (*Voy.* T. Ier, p. 513). — Elle se fond aussi avec l'acide borique, les borates, la silice et les silicates. (*Voy.* T. Ier, p. 511.)

Sulfures. Employée en grand excès elle décompose tous les sulfures, le plus souvent en oxidant les deux élémens; mais quand la proportion de litharge n'est pas suffisante pour produire cet effet, une portion seulement du sulfure est décomposée, et l'autre portion se combine avec la portion de litharge qui n'est pas réduite et avec l'oxide métallique qui s'est formé. (*Voy.* T. Ier, p. 396.).

Sel ammoniac. Elle décompose le muriate d'ammoniaque à une chaleur peu élevée : il se dégage de l'ammoniaque, et le résidu est un oxi-chlorure cristallin qui contient très peu d'oxide.

Le protoxide de plomb forme avec l'eau un *hydrate* qui est blanc et qui contient 0,075 d'eau; il se dissout dans les alcalis fixes caustiques; mais il est insoluble dans l'ammoniaque.

Composition. L'oxide est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,92829 | — | 100 | $\dot{P}b$ |
| Oxigène... | 0,07171 | — | 7,725 | |

Usages. La litharge est employée en grandes masses dans les arts, et l'on en fait aussi un fréquent usage comme réactif, surtout dans les essais par la *voie sèche*. Elle est toujours mélangée d'une certaine quantité de minium, et elle en contient d'autant plus que sa couleur tire plus sur le rouge.

Caractères. 3°. Le *peroxide* ou *oxide puce* est de couleur puce foncé. A la température suffisante pour fondre le protoxide il se transforme en litharge avec dégagement d'oxigène. C'est un oxidant très énergique : il enflamme le soufre; il oxide la plupart des métaux, même l'argent, etc. — Il ne forme pas de sels; mais les acides, lorsqu'ils sont concentrés et qu'ils agissent à chaud, le dissolvent en l'amenant à l'état de protoxide, avec dégagement d'oxigène. Il absorbe rapidement le gaz acide sulfureux, avec lequel il

Digitized by Google

produit du sulfate de protoxide. L'acide muriatique le change en chlorure, avec dégagement de chlore. L'ammoniaque le dissout, mais en se décomposant et donnant lieu à la formation de nitrate de protoxide. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,8667 | — | 100 | $\dot{\dot{P}}b$ |
| Oxigène... | 0,1333 | — | 15,45 | |

On l'obtient soit en traitant le minium par l'acide nitrique, soit en faisant passer du chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de plomb ou de la litharge, soit en décomposant un sel de plomb quelconque, le carbonate entre autres, par une dissolution de chlorite alcalin employée en excès. Préparation.

4°. Le *minium* est d'un rouge brillant tirant plus ou moins sur l'orange. Il supporte sans s'altérer une chaleur de 205°; mais lorsqu'on le chauffe au rouge-cerise il abandonne de l'oxigène et se convertit en protoxide qui se fond. — Il est ramené à l'état de protoxide par tous les corps qui produisent cet effet sur l'oxide puce. — L'acide nitrique à froid le transforme en protoxide qui se dissout et en oxide pur qui reste insoluble : selon M. Kartner, il se produit en même temps de l'eau oxigénée dans cette réaction. D'après les expériences de M. Fuchs, lorsqu'on le traite par l'acide acétique concentré il blanchit, puis se dissout en totalité; mais si l'on étend d'eau ou si l'on chauffe, la liqueur laisse précipiter de l'oxide puce. Ce savant conclut de ce fait que le minium est un oxide particulier et non pas un composé de protoxide et de peroxide, ainsi qu'on le suppose généralement. L'acide acétique étendu lui enlève du protoxide comme l'acide nitrique, mais plus lentement. — L'acétate neutre de plomb et la potasse caustique ne l'attaquent pas, mais dissolvent le protoxide de plomb, quand il y en a à l'état de mélange. Caractères.

On le prépare en chauffant à une chaleur modérée, au contact de l'air, du massicot réduit en poudre ou du carbonate de plomb. Lorsqu'on laisse refroidir de l'oxide de plomb fondu dans l'air il absorbe de l'oxigène et il Préparation.

Digitized by Google

se convertit en partie en minium ; et alors la litharge prend une teinte rouge plus ou moins intense ; mais quand on laisse refroidir complètement l'oxide fondu dans un vase bien bouché la litharge est jaune.

Composition. Selon M. Dumas, le minium obtenu soit par l'action directe de l'oxigène sur le massicot, soit par la purification du minium du commerce à l'aide de l'acétate de plomb et de la potasse, est composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,9066 | — | 100 | — | $3^{at}$ |
| Oxigène... | 0,0934 | — | 10,3 | — | 4 |

et contient 0,349 d'oxide puce. M. Berzelius a trouvé dans un minium

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,8962 | — | 100 | — | $2^{at}$ |
| Oxigène... | 0,1038 | — | 11,59 | — | 3 |

ou

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide... | 0,483 | — | $1^{at}$ |
| Oxide puce.. | 0,517 | — | 1 |

M. Longchamp a analysé un minium qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide... | 0,834 | — | $5^{at}$ |
| Oxide puce.. | 0,166 | — | 1 |

Mais le minium du commerce a une composition très variable, parce qu'il est toujours mélangé d'une proportion plus ou moins grande de protoxide. M. Houttou-Labillardière a trouvé dans les débris d'un four à réverbère un oxide rouge cristallisé qui contenait :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide.... | 0,75 | — | $3^{at}$ |
| Oxide puce.. | 0,25 | — | 1 |

## § 2. — Sels.

*Sels.* — Les *sels de plomb* qui contiennent un acide incolore sont incolores. Les uns sont solubles et les autres insolubles. Parmi les sels solubles il y en a qui sont parfaitement neutres, et même quelques-uns ont la réaction alcaline ; leur saveur est sucrée et astringente. — Les alcalis fixes caustiques forment dans leurs dissolutions des précipités gélatineux d'hydrate, solubles dans un grand excès de réactif. — L'ammoniaque y forme des préci-

Digitized by Google

pités semblables, excepté dans les dissolutions d'acétates; mais ces précipités ne se dissolvent pas dans un excès d'alcali. — Les carbonates alcalins y font des précipités grenus, blancs, insolubles dans un excès de carbonate; avec le carbonate d'ammoniaque il faut faire bouillir pour que la précipitation soit complète. — Le carbonate de chaux ne les trouble pas à froid, et au contraire les décompose complètement à la chaleur de l'ébullition. — L'acide sulfurique et les sulfates en précipitent le plomb à l'état de sulfate grenu et très lourd, même en présence des matières organiques — Les phosphates et les arséniates y forment des précipités blancs solubles dans l'acide nitrique. — Les oxalates, et surtout l'oxalate d'ammoniaque en précipitent la totalité du plomb. L'acide oxalique précipite les sels neutres. — L'acide muriatique et les chlorures alcalins forment dans les dissolutions concentrées des précipités cristallins de chlorure de plomb. — Le chlorite de chaux en précipite le plomb à l'état d'oxide puce, et décompose même les sels insolubles. — Les iodures alcalins y font des précipités jaunes écailleux solubles dans un excès d'iodure. — Le prussiate de potasse jaune y fait des précipités blancs; le prussiate rouge ne les trouble pas. — Le chrômate de potasse y produit des précipités grenus d'un très beau jaune. — L'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfates en précipitent le plomb à l'état de sulfure noir ou brun, insoluble dans un excès d'hydrosulfate. — Le fer et le zinc les réduisent; il en est de même de l'étain, mais seulement dans quelques circonstances particulières. — Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans une quantité suffisante de potasse ou de soude caustique, et la plupart dans l'acide nitrique.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

*Sulfure.* — Le *sulfure de plomb* est d'un gris bleuâtre métallique très éclatant, fragile. Sa poussière est d'un gris foncé. — Il cristallise en cubes, etc. — Sa p. s. est de 7,585. — Il est très fusible, mais moins que le plomb; on ne peut pas le tenir long-temps en fusion dans des creu- Caractères.

Digitized by Google

sets de terre, parce qu'il les traverse comme la litharge, mais sans se combiner avec la matière du creuset. Il ne traverse pas la brasque de charbon. — Il est beaucoup plus volatil que le plomb; il se décompose en se volatilisant : la portion gazéifiée est un *sur-sulfure*, et le résidu un *sous-sulfure;* sa volatilité est telle, qu'en une heure il perd dans un creuset brasqué et couvert, 0,40 de son poids à la température de 50° p. et 0,75 à 150°. La volatilisation est beaucoup plus considérable encore lorsque le sulfure est en contact avec un courant d'un gaz quelconque. Quand les parties volatilisées se répandent dans l'atmosphère elles se convertissent en sulfate de plomb.

Grillage. — Par le grillage la galène se change en un mélange d'oxide et de sulfate de plomb, avec dégagement d'acide sulfureux. — L'*acide nitrique* attaque aisément la galène; quand l'acide est convenablement étendu d'eau tout le soufre est séparé en nature, et le plomb se dissout; mais quand l'acide est concentré, et maintenu en ébullition pendant un temps suffisant, tout le sulfure peut être transformé en sulfate neutre sans qu'il y ait d'acide sulfurique ni d'oxide de plomb en excès. 100 de galène peuvent produire 126,74 de sulfate neutre. — Les autres acides n'ont pas d'action sensible sur le sulfure de plomb, à l'exception de l'acide muriatique concentré et bouillant qui l'attaque et le convertit en chlorure, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Métaux. Le sulfure de plomb est complètement décomposé à la chaleur d'environ 50° p. par le fer, le cuivre, l'antimoine, l'étain et le zinc. — Avec le fer le plomb se sépare très facilement et complètement à l'état de pureté. — Avec le cuivre, il arrive souvent qu'une portion de ce métal échappe à l'action du sulfure et se mêle avec le plomb. — Avec l'antimoine il se produit des antimonio-sulfures. — Avec l'étain il faut, selon M. Fournet, employer deux fois autant de métal que n'en indique la théorie, pour opérer une désulfuration complète. — Avec le zinc il y a une grande volatilisation, et le plomb libre reste disséminé dans le sulfure de zinc, parce que ce sulfure est infusible.

Fer. Cuivre. Antimoine. Etain. Zinc.

Digitized by Google

Lorsqu'on fait fondre à la température la plus basse possible 1 atome de galène (10000) avec 1 atome de plomb au moins (8655) il se forme un *sous-sulfure* homogène qui a le même aspect que la galène, mais qui est moins fragile et même demi ductile, plus fusible et moins volatil. Les *mattes* plombeuses qu'on recueille dans les usines où l'on traite de la galène ne sont autre chose que ce sous-sulfure mêlé d'un peu de plomb. Sous-sulfure.

Le sulfure de plomb est absolument insoluble dans les alcalis par *voie humide*. — Par *voie sèche* les alcalis et les carbonates décomposent la galène en partie; il s'en sépare du plomb pur, et il se forme une scorie grise très fusible qui contient du sulfate alcalin et un composé de sulfure de plomb et de sulfure alcalin. Une certaine proportion de l'alcali est réduite par du soufre qui se change en acide sulfurique, et il ne se produit pas d'oxide de plomb. — Quand on chauffe de la galène dans une cornue avec moitié de son poids au moins de carbonate de soude, il s'en sépare environ 0,53 de plomb. Lorsqu'on fait la même opération dans un creuset ouvert le produit de plomb est moyennement de 0,63. Quand on se sert d'un vase large et plat, tel qu'un scorificatoire, qu'on chauffe graduellement et lentement sous la moufle d'un fourneau de coupelle, en tenant pendant quelque temps la matière fondue exposée au contact de l'air, la galène donne ordinairement 0,75 de plomb et quelquefois jusqu'à 0,80; d'où l'on voit que l'action de l'air favorise beaucoup la séparation du plomb. Cela tient à ce que l'oxide de ce métal décompose le sulfure lors même que celui-ci est combiné avec un sulfure alcalin. Quand on chauffe lentement le mélange de galène et de carbonate de soude la galène se grille en partie avant que les matières se fondent, et il en résulte de l'oxide et du sulfate de plomb; le sulfate est décomposé par le carbonate de soude, et l'oxide mis à nu réagit sur le sulfure et produit du plomb; en sorte qu'une partie de la galène est réduite sans l'intervention de l'alcali; d'où il suit qu'il doit se former moins de sulfure dou- Alcalis.

Digitized by Google

ble, et que les scories retiennent moins de plomb que si l'on eût fondu sans grillage. Lorsque ensuite on tient la matière fondue au contact de l'air, un nouveau grillage s'opère, et il se sépare immédiatement une nouvelle dose de plomb à l'état métallique, parce que s'il se formait de l'oxide, cet oxide serait à l'instant réduit par les sulfures, ou peut-être aussi parce qu'en présence d'un alcali le soufre est transformé en acide sulfurique avant que le plomb puisse s'oxider. On conçoit qu'à la rigueur on pourrait séparer tout le plomb de la galène par ce moyen; mais il est très difficile d'arrêter l'opération au terme précis, et l'on peut craindre d'outre-passer ce terme et d'oxider du plomb.

Si l'on chauffait le mélange de galène et de carbonate de soude dans le vide, il est probable qu'on n'obtiendrait que 0,49 de plomb, et qu'alors pour 7 atomes de galène, 1 atome de soufre se transformerait en acide sulfurique en réduisant 3 atomes de soude; les 3 atomes de sodium mis en liberté se combineraient avec 3 autres atomes de soufre, et les 3 atomes de galène non décomposés resteraient dans la scorie en combinaison avec les 3 atomes de sulfure de sodium qui se seraient formés. Quand on opère dans une cornue c'est sans doute la petite quantité d'air dont la panse est remplie qui fait qu'on obtient un peu plus de 0,49 de plomb.

Alcalis et nitre. Toutes les matières qui abandonnent facilement leur oxigène produisent sur les sulfures doubles de plomb et d'alcali le même effet que l'air atmosphérique. Si, par exemple, après avoir fondu 10 p. de galène et 30 p. de carbonate de soude on y ajoute 3 p. de nitre, on obtient en peu d'instans 7,5 à 7,8 de plomb. On a encore le même produit en fondant immédiatement le mélange des trois substances; mais dans ce cas il ne se forme pas de sulfure alcalin : tout le soufre est acidifié par le nitre, et quand on emploie celui-ci dans la proportion strictement nécessaire, le plomb se sépare tout entier à l'état métallique.

Digitized by Google

On peut aussi désulfurer la galène par le nitre; mais alors il faut en employer deux fois autant que quand on y ajoute du carbonate de soude ou de potasse. Comme la déflagration est vive, il est difficile d'éviter de perdre quelque chose par projection, et l'on ne peut pas compter sur un résultat exact. Nitre.

La présence du charbon favorise la désulfuration de la galène en déterminant la réduction d'une plus grande quantité d'alcali à l'état métallique, et par suite la formation d'une plus grande proportion de sulfure alcalin : il paraît même que la séparation du plomb peut être presque complète. 1 p. de galène fondue avec 4 p. de flux noir donne jusqu'à 0,75 de plomb; avec 4 p. de crème de tartre elle en donne jusqu'à 0,80; la matière brûle tranquillement avec flamme jusqu'à la fin de l'opération. Quand on chauffe dans un creuset brasqué de charbon 1 p. de galène avec $\frac{1}{2}$ p. de carbonate de soude le produit en plomb est de 0,74 à 0,75, et la scorie, qui est d'un gris rougeâtre, ne contient que très peu de sulfure de plomb. Flux noir.

La baryte et la chaux caustiques chauffées avec de la galène dans un creuset brasqué, à une température élevée, la désulfurent pareillement : le plomb mis à nu reste disséminé en grenailles dans la scorie, qui est composée de sulfure double et de l'excès de la terre alcaline. Terres alcalines.

Le peroxide de manganèse employé dans la proportion de 2 atomes (10) pour 1 atome de galène (15) décompose celle-ci avec dégagement d'acide sulfureux, et donne un mélange non fondu de plomb métallique et de protoxide de manganèse. Peroxide de manganèse

Le peroxide de fer est ramené par le soufre de la galène à un moindre degré d'oxidation, avec dégagement de gaz sulfureux. L'oxide des battitures est absolument sans action sur le sulfure de plomb. Peroxide de fer.

Les mélanges suivans de galène et de deutoxide de cuivre : Oxide de cuivre.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Galène..... | $29^{g},9$ — | $1^{at}$ — | 29,9 — | $1^{at}$ — | 29,9 — | $1^{at}$ |
| Deutoxide de cuivre. | 9,9 — | 1 — | 19,8 — | 2 — | 29,7 — | 3 |

donnent : — le premier 20 grammes de sulfure double de



Digitized by Google

cuivre et de plomb et une scorie vitreuse, opaque, d'un beau rouge, composée d'oxide de plomb et de protoxide de cuivre; — le second, un sulfure double semblable au précédent, mais en beaucoup moindre quantité et enveloppé d'une scorie vitreuse, rouge, très éclatante; si l'on chauffe très fortement, on obtient un culot de cuivre pur pesant 11f,5 et une scorie vitreuse rouge; — le troisième, un culot de cuivre rouge parfaitement pur pesant 17 grammes, et une scorie rouge.

| | | |
|---|---|---|
| 29f,9 galène..... | | 1at |
| 35,6 protoxide de cuivre.... | | 4 |

donnent 21 grammes de cuivre rouge, 9 grammes de matte, principalement et peut-être uniquement composée de sulfure de cuivre, et une scorie rouge dans laquelle le plomb se trouve presqu'en totalité à l'état d'oxide.

La plupart des oxides exercent une action décomposante très forte sur la galène : il se dégage toujours de l'acide sulfureux ; mais la composition du résidu dépend de la nature et de la proportion de l'oxide employé.

Litharge. La galène et la litharge réagissent promptement l'une sur l'autre à l'aide de la chaleur : si ces deux substances sont employées dans la proportion de

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1at galène..... | 100 | — | 53,6 |
| 2 litharge..... | 186,5 | — | 100 |

et si l'on chauffe à la chaleur blanche, on obtient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3at plomb... | 259,6 | — | 139,2 |

et tout le sulfure se dégage à l'état d'acide sulfureux. Si la galène domine il se produit du plomb et du sous-sulfure de plomb ; si au contraire l'oxide est en excès on a du plomb métallique recouvert de litharge. Mais lorsqu'on chauffe un mélange de galène et de litharge à une température seulement suffisante pour le fondre, il se forme un oxi-sulfure gris.

Oxide d'antimoine.

| | |
|---|---|
| 7f,85 galène..... | 3at |
| 2,15 protoxide d'antimoine.. | 1 |

donnent un antimonio-sulfure, sans scorie.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| 7$^{g}$,85 galène..... | 3$^{at}$ | |
| 4,30 protoxide d'antimoine.. | 2 | |

donnent un antimonio-sulfure recouvert d'une légère couche de scorie vitreuse brune semblable à du verre d'antimoine, et qui doit être un oxi-sulfure.

Le sulfure de plomb peut se combiner en toutes proportions avec presque tous les autres sulfures, même avec ceux qui ont pour radical les métaux des alcalis ou des terres alcalines; mais il n'a aucune affinité pour le sulfure de zinc. Les composés de sulfure de plomb et de sulfures alcalins sont très fusibles, d'un gris de plomb, et totalement décomposés par l'eau, qui dissout le sulfure alcalin et laisse le sulfure de plomb sous la forme d'une poudre noire. Sulfures

La galène et le sulfate de plomb se décomposent réciproquement à la chaleur rouge. Avec Sulfate de plomb.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1$^{at}$ | de galène..... | 100 | — | 79 |
| et | 1 | de sulfate de plomb... | 126,5 | — | 100 |
| on obtient | 2 | de plomb pur..... | 173 | — | 127 |

pendant la fusion il se dégage de l'acide sulfureux pur (4 atomes) qui provient du soufre de la galène et de l'acide sulfurique du sulfate de plomb.

Si pour

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1$^{at}$ | de galène..... | 100 | — | 26,3 |
| on emploie | 3 | de sulfate de plomb... | 380 | — | 100 |
| il reste | 4 | d'oxide pur..... | 373 | — | 78 |

Le sous-sulfure et le sulfate de plomb réagissent également l'un sur l'autre.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2$^{at}$ | de sous-sulfure... | 100 | — | 148 |
| et | 1 | de sulfate..... | 68 | — | 100 |
| produisent | 3 | de plomb..... | 139 | — | 208 |
| | 1 | de sous-sulfure.. | 100 | — | 36,5 |
| et | 2 | de sulfate..... | 274 | — | 100 |
| produisent | 3 | d'oxide pur..... | 311 | — | 110 |

La galène chauffée avec du *sel ammoniac* se change en sulfo-chlorure gris contenant d'autant plus de chlorure qu'on a employé plus de sel, et il se dégage de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Sel ammoniac



Digitized by Google

Composition. Les deux sulfures de plomb sont composés comme il suit :

| | Galène. | | | Sous-sulfure. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,8655 | — 100 | — 1$^{at}$ | 0,928 | — 100 | — 2$^{at}$ |
| Soufre.. . | 0,1345 | — 15,54 | — 1 | 0,072 | — 7,77 | — 1 |

Caractères. *Sulfates.* — Le *sulfate de plomb neutre* est blanc, grenu et très pesant. — Il se ramollit, et se change en émail à une forte chaleur blanche, en laissant dégager une petite quantité d'acide sulfureux. Il est probable qu'il se décomposerait à une température très élevée. — Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides, l'acide nitrique concentré en dissout une petite quantité ; l'acide muriatique le dissout et le décompose. — Il est soluble dans les alcalis fixes caustiques. Les carbonates alcalins le décomposent facilement, soit par *voie sèche*, soit par *voie humide*. — A l'aide de la chaleur il est totalement décomposé par la silice et par les silicates, avec dégagement d'acide sulfureux. Il résulte de cette propriété qu'on peut l'employer comme l'alquifoux, pour vernisser les poteries, et qu'on pourrait même s'en servir pour fabriquer le cristal.

Charbon. Le sulfate de plomb est aisément réductible par le charbon ; lorsqu'on emploie ce combustible en excès, la moitié de l'acide sulfurique du sulfate se transforme en acide sulfureux, qui se dégage, et le plomb forme un sous-sulfure avec le soufre qui provient de l'autre moitié. L'acide sulfureux entraîne avec lui une certaine quantité de sous-sulfure à l'état de vapeur : cette quantité est petite et s'élève à peine aux 0,02 ou 0,03 du poids du culot, quand on chauffe modérément ; mais si l'on élève la température au-dessus de la chaleur rouge, le sous-sulfure se décompose lui-même et se change en un autre sulfure qui se volatilise, et en plomb qui reste mélangé avec le sous-sulfure non décomposé. La perte de plomb par volatilisation est d'autant plus grande qu'on chauffe plus fortement et pendant plus long-temps ; ainsi 100 de sulfate de plomb chauffés à la température de 50° p., dans un creuset brasqué, donnent, après un quart d'heure de feu, 70 de

Digitized by Google

sulfure contenant 4 de soufre ; après une demi-heure de feu 63 de sulfure, moins sulfuré, et après trois quarts d'heure 53 de plomb très peu sulfuré. — Lorsqu'on chauffe le sulfate de plomb avec la proportion de charbon strictement nécessaire pour changer l'acide sulfurique en acide sulfureux et pour réduire l'oxide de plomb, proportion qui est d'environ 0,06, on obtient du plomb parfaitement pur. Si l'on ne mêle au sulfate que 0,03 de charbon, quantité suffisante seulement pour réduire l'acide sulfurique en acide sulfureux, le résidu est de l'oxide de plomb pur. — Le sulfate de plomb se comporte avec le flux noir comme la galène. Flux noir.

Ce sel oxide un très grand nombre de métaux par l'acide sulfurique qu'il contient : il agit de cette manière, même sur l'argent. — Il est complètement réduit par le fer : le plomb qui s'en sépare ne retient pas la plus petite trace de soufre. — Le plomb métallique le décompose facilement aussi, en enlevant à l'acide sulfurique le tiers de l'oxigène qu'il contient, et en le changeant par conséquent en acide sulfureux. Métaux. Fer. Plomb.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1$^{at}$ | de sulfate de plomb.. | 100 | — | 147 |
| et | 1 | de plomb..... | 68 | — | 100 |
| donnent | 2 | d'oxide pur..... | 147 | — | 216 |

On a vu plus haut que le sulfure et le sulfate de plomb se décomposent réciproquement. Sulfure.

Le sulfate de plomb, qui est peu fusible par lui-même, se fond très facilement avec la litharge : il suffit de le mêler avec le dixième de son poids de cet oxide, pour qu'il devienne aussi liquide que de l'eau, à la chaleur blanche. — Lorsqu'on chauffe Litharge.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1$^{at}$ | de litharge.... | 100 | — | 73,6 |
| et | 1 | de sulfate..... | 135 | — | 100 |

on obtient un *sous-sulfate* fusible à la chaleur blanche, et qui par le refroidissement se prend en une masse blanche ou légèrement jaunâtre, translucide, lamellaire, et qui présente souvent dans les cavités des cristaux prismatiques assez gros.

Le sulfate neutre de plomb forme des combinaisons très Chlorures.

Digitized by Google

fusibles avec les chlorures alcalins (*voy.* T. Ier, p. 500) et le fluorure de calcium. (*Voy.* T. Ier, p. 486.)

Chlorure de plomb.

Il ne faut qu'une très petite quantité de chlorure de plomb pour faire fondre le sulfate. Avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1at de chlorure.. | 8,7 | } | 46,7 |
| 4 de sulfate.... | 38,0 | | |

la liquidité devient parfaite, et l'on obtient un émail translucide, à cassure unie.

Sulfate de soude.

Le sulfate de plomb forme encore des combinaisons très fusibles avec les sulfates alcalins.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1at de sulfate de soude... | 18 | } | 56 |
| 1 de sulfate de plomb... | 38 | | |

prennent la liquidité de l'eau à la chaleur rouge, et donnent une matière compacte, opaque, et à cassure inégale. Mais le sulfate de plomb ne se fond pas avec les sulfates de baryte, de strontiane ou de chaux.

Composition.

Le sulfate de plomb neutre est composé comme il suit :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Plomb. | 0,6829 | Oxide de plomb. | | 0,7356 — 1at |
| 0,2110 | Oxigène | 0,0527 | | | |
| | ——— | 0,0527 | Oxigène. | 0,0527 | 0,2644 — 1 |
| | ——— | 0,1055 | Acide sulfureux. | 0,2116 | |
| | Soufre. | 0,1061 | | | |
| | | 1,0000 | | | 1,0000 |

Le sous-sulfate contient :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 100 | — | 0,8475 | — | 2at |
| Acide sulfurique... | 17,9 | — | 0,1525 | — | 1 |

*Sulfite, hyposulfite.* — Le *sulfite* et l'*hyposulfite* sont insolubles.

*Hyposulfate.* — L'*hyposulfate* est très soluble.

Caractères.

*Séléniure.* — Le *séléniure de plomb* ressemble à la galène, mais il a moins d'éclat. — Il est fusible au-dessus de la chaleur rouge, sans décomposition; chauffé plus fortement il se volatilise. — Par le grillage il se décompose en sélénium, qui se sublime en entraînant du séléniure et un sous-sélénite de plomb. — Il est beaucoup plus difficilement attaquable par l'acide nitrique que la galène; par l'action de cet acide il se transforme presque tout en-

Digitized by Google

tier en sélénite, sans qu'il se sépare de sélénium. — L'eau régale bouillante le transforme aussi en sélénite. — L'acide muriatique bouillant, même concentré, ne l'attaque pas sensiblement. — Il est réduit complètement par le fer, avec formation de séléniure de fer et séparation de plomb pur.

Lorsqu'on fond 1 atome de séléniure de plomb avec 1 atome de plomb métallique il se produit un *sous-séléniure* demi ductile et analogue au sous-sulfure : il n'est pas plus facilement attaquable par les acides que le séléniure.

Le séléniure de plomb se combine en toutes proportions par *voie sèche* avec les séléniures alcalins, avec la galène et avec d'autres sulfures. — il se comporte comme la galène avec les alcalis, les carbonates alcalins et le flux noir : seulement il est probable qu'avec les alcalis et leurs carbonates il se forme de l'acide sélénieux et non de l'acide sélénique. — Il se fond en toutes proportions avec la litharge, sans que les deux substances se décomposent réciproquement, lors même que la litharge est employée en excès, et qu'on chauffe à une très forte chaleur blanche. Quand la fusion s'opère rapidement, les composés qui se forment sont cristallins comme la litharge, et de couleur olive grisâtre ou même noire, selon la proportion du séléniure ; mais si on laisse le mélange pendant quelque temps dans le creuset, il dissout de la silice, et se change en verre noir et opaque s'il y a beaucoup de séléniure, et en verre translucide ou transparent, brun ou d'un beau rouge, si la litharge domine. Quand on traite ces composés par un acide faible, l'acide acétique, par exemple, la plus grande partie de l'oxide de plomb se dissout, et le séléniure reste presque pur.

Séléniures. Alcalis. Litharge.

Si l'on fond avec de la litharge un mélange de séléniure de plomb et de galène, tout le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux ; il se réduit une proportion équivalente d'oxide, et le séléniure reste en totalité dans la scorie.

Le nitre employé en excès oxide les deux élémens du

Nitre.

Digitized by Google

séléniure, et il se forme du séléniate de potasse et de l'oxide de plomb.

Nitrate de plomb. Le séléniure de plomb chauffé avec 3 à 4 fois son poids de nitrate de plomb au moins est transformé en séléniate avec excès de base, sel fusible, d'un blanc jaunâtre, et dont on peut extraire l'acide sélénique en le faisant digérer dans de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré.

Sel ammoniac. Le sel ammoniac n'exerce absolument aucune action sur le séléniure de plomb.

Composition. Les séléniures de plomb sont composés de :

| | Séléniure. | | | Sous-séléniure. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Plomb... | 0,723 | 100 | 1$^{at}$ | 0,849 | 100 | 2$^{at}$ |
| Sélénium. | 0,277 | 36,3 | 1 | 0,151 | 19,2 | 1 |

*Séléniure d'oxide.* — Le *sélénium* peut se combiner en toutes proportions avec l'oxide de plomb par *voie sèche*. Les composés qu'il produit ressemblent exactement à ceux qu'on obtient en fondant du séléniure de plomb avec de la litharge ; quand ils contiennent plus d'un dixième de leur poids de sélénium ils sont d'un noir plus ou moins foncé et métalloïde : quand ils en contiennent moins ils sont gris ou de couleur olivâtre ; il suffit d'un centième de sélénium pour donner à la litharge une teinte olivâtre prononcée. Il ne se réduit jamais par la fusion la plus petite trace d'oxide, et la combinaison ne renferme ni séléniure métallique ni sélénite ; car en la traitant par l'acide muriatique on dissout tout l'oxide de plomb, et le sélénium reste pur ou mêlé seulement avec une petite quantité de silice provenant de l'argile du creuset. Si le sélénium contenait du soufre, ce combustible se dégagerait à l'état d'acide sulfureux.

Caractères. *Sélénite.* — Le *sélénite neutre* est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'acide sélénieux, aisément fusible, changé en sous-sélénite demi transparent par la chaleur blanche, décomposé par l'acide sulfurique concentré à chaud. — Il contient le tiers de son poids d'acide sélénieux.

Composition.

Caractères. *Séléniate.* — Le *séléniate de plomb* est aussi insoluble dans l'eau que le sulfate. — L'eau chargée d'hydrogène

Digitized by Google

sulfuré le décompose en sulfure de plomb et en acide sélénique. — Chauffé avec du sel ammoniac, il se change en chlorure, l'acide sélénique est réduit, et le sélénium se sublime. — Il doit être composé de : Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb.... | 0,637 | — | 100 | — | 1 at |
| Acide sélénique. ... | 0,363 | — | 57 | — | 1 |

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure* est gris bleuâtre, tendre et demi ductile, très facilement et complètement décomposé par la chaleur, qui en sépare le phosphore. On ne peut pas à cause de cela l'obtenir par le mélange phosphurant. — Il est décomposé par le fer et par plusieurs autres métaux.

*Phosphate.* — L'oxide de plomb peut se combiner en plusieurs proportions avec l'*acide phosphorique.* — Le *phosphate neutre*, qui se produit le plus fréquemment, est composé de : Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,7576 | — | 100 | — | 1 at |
| Acide phosphorique.. | 0,2424 | — | 32 | — | 1 |

Il est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et dans les alcalis fixes caustiques, très peu soluble dans l'acide acétique, décomposable par l'acide sulfurique et par les carbonates alcalins. L'ammoniaque le change en sous-phosphate contenant une fois et demie autant d'oxide que le phosphate neutre. — Il se fond à la chaleur blanche sans éprouver d'altération, et par le refroidissement il se prend en masse d'un blanc nacré, translucide, lamelleuse, et qui renferme souvent des cristaux prismatiques dans les cavités; s'il est en petite quantité il forme un grain polyédrique. Caractères.

Lorsqu'on le chauffe à la chaleur blanche seulement, dans un creuset brasqué, il ne se réduit pas; il se recouvre tout au plus d'une pellicule métallique au contact du charbon; mais si l'on porte la température à 150°, il se réduit en grande partie. Quand on le mélange intimement avec un excès de charbon on peut le réduire aussi à peu près complètement, en le chauffant pendant un temps suffisant à la chaleur blanche. Dans tous les cas le plomb Réduction.

Digitized by Google

qui se sépare est ductile, et ne contient pas de phosphore. — L'addition de l'acide borique ne facilite pas sa réduction : avec 0,30 de son poids de cet acide il se fond, au contact du charbon, en un verre transparent très éclatant, d'un jaune de topaze clair. — Mais la présence du fer ou d'un oxide de fer quelconque détermine au contraire sa réduction complète par voie de cémentation ; il en résulte du plomb pur et du phosphure de fer. — Il est très facilement réduit par le flux noir : le plomb se sépare en totalité à l'état de pureté, et l'acide phosphorique reste combiné avec l'alcali.

Flux noir.

Galène.

Le phosphate de plomb n'exerce aucune action sur la galène, à quelque température que ce soit ; les deux substances se fondent ensemble et forment un composé homogène d'un gris plus ou moins foncé.

Caractères.

*Arséniure.* — Le *plomb* et l'*arsenic* peuvent se combiner ensemble presqu'en toutes proportions. — Les *arséniures de plomb* sont demi ductiles, et d'autant plus cassans qu'ils renferment plus d'arsenic : leur cassure est lamellaire et éclatante comme celle de la galène ; mais leur couleur est d'un gris plus blanc. — Ils sont très fusibles. La chaleur blanche les amène à ne contenir qu'une certaine proportion *minimum* d'arsenic, qui paraît être de 1 atome pour 2 atomes de plomb. Cet arséniure, qui est composé de :

Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,845 | — | 100 | — | 2$^{at}$ |
| Arsenic... | 0,155 | — | 18,17 | — | 1 |

soutient la plus haute température sans rien perdre de son poids.

Fer.

Alcalis.

Litharge.

Arséniate.

Le fer décompose les arséniures de plomb, et leur enlève tout leur arsenic. — Ils n'éprouvent aucune altération de la part des carbonates alcalins. — La litharge en excès les décompose en amenant l'arsenic à l'état d'acide arsénieux qui reste combiné avec la partie de la litharge non réduite. — Il y a décomposition réciproque entre les arséniures et les arséniates ou les arsénites de plomb ; de telle sorte que l'arsenic de l'arséniure est converti en acide arsénieux par l'oxide de plomb contenu dans

Digitized by Google

les sels ; l'acide arsénieux qui résulte de cette réaction se volatilise.

*Arséniates, arsénites.* — Les *arséniates* ont les plus grands rapports avec les phosphates. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide nitrique et dans les alcalis fixes caustiques, totalement décomposés par l'acide sulfurique et par les carbonates alcalins. — Ils sont très fusibles, et indécomposables par la chaleur. (*Voy.* T. Ier, p. 516.) Caractères.

Les *arsénites* sont aussi fusibles que les arséniates, et donnent des verres transparens d'un beau jaune-orange quand l'acide arsénieux y entre pour 1 atome au moins, et des masses cristallines à peine translucides, d'un gris olivâtre, quand au contraire l'oxide de plomb s'y trouve dans la proportion de plus de 1 atome. (*Voy.* T. Ier, p. 516.) Caractères.

Les arséniates et les arsénites de plomb sont très aisément réduits en arséniures par le charbon ou par le flux noir en excès; mais lorsque le réductif n'est employé qu'en petite quantité il ne se sépare que du plomb pur. Réductifs.

Les arséniates de plomb forment avec les silicates de plomb des composés fusibles. Silicates.

*Nitrate.* — Le *nitrate de plomb* cristallise en tétraèdres ou en prismes hexaèdres. Il est blanc et opaque, et il a de l'éclat. Il ne s'altère pas à l'air. Il se dissout dans 7 à 8 p. d'eau b. — Lorsqu'il est desséché il ne contient pas d'eau, et il donne à la distillation de l'acide hyponitrique qui se condense en un liquide jaune. — Quand on le mêle avec un sel dont l'acide forme un composé insoluble avec l'oxide de plomb, le précipité entraîne toujours une certaine quantité de nitrate qu'il est presque impossible de séparer en totalité par le lavage. — Ce sel est composé de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb.... | 0,673 | — | 100 |
| Acide nitrique..... | 0,577 | — | 48,57 |

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés.*

*Chlorure.* — Le *chlorure de plomb* préparé par *voie* Caractères.

Digitized by Google

*humide* est d'un blanc satiné, et cristallise en petits prismes aciculaires hexaédriques ou en écailles nacrées. — Il exige au moins trente-trois fois son poids d'eau b. pour se dissoudre, et il est encore beaucoup moins soluble à froid. L'acide muriatique augmente au contraire sa solubilité. Il est tout-à-fait insoluble dans l'alcool à 25°. — Il se fond très facilement en une masse d'un blanc perlé, translucide comme de la corne, et il peut être tenu pendant long-temps en fusion dans les creusets de terre sans les traverser ni les attaquer. A la chaleur rouge il se vaporise, et répand dans l'air une fumée blanche épaisse. — Les alcalis caustiques employés sans excès le changent en *oxi-chlorure* soluble dans un excès d'alcali, et qui contient 0,29 de chlorure ou 1 atome pour 3 atomes d'oxide. — Il est décomposé par les carbonates alcalins, et il est complètement et facilement réduit par le flux noir.

Sels de plomb. Le chlorure de plomb se fond facilement avec le phosphate, l'arséniate et le sulfate de plomb. Lorsqu'on le fait digérer avec de l'eau et du carbonate de plomb, il se forme un chloro-carbonate insoluble, et qui se change en oxi-chlorure par la calcination.

Composition. Le chlorure de plomb est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Plomb... | 0,854 | — | 100 | $Pb\,Cl^2$ |
| Chlore... | 0,146 | — | 17,1 | |

Jaune de Turner. *Oxi-chlorures.* — La litharge délayée en consistance de bouillie avec le quart de son poids de sel marin décompose complètement ce sel en quelques jours, et se change en un *oxi-chlorure hydraté* blanc; mais par une calcination ménagée cet oxi-chlorure abandonne son eau, et devient d'un très beau jaune : on l'emploie dans la peinture sous le nom de *jaune de Turner*, son inventeur. Il contient 0,1435 de chlorure ou 1 atome pour 7 atomes d'oxide. On l'obtient encore en chauffant un mélange de 10 p. de litharge et de 7 p. de sel ammoniac. — Il existe dans la nature deux autres *oxi-chlorures* qui renferment, l'un 1 atome, et l'autre 2 atomes d'oxide pour 1 atome de chlorure; d'ailleurs l'oxide et le chlorure peuvent se combiner ensemble en toutes proportions par *voie sèche*. La litharge décom-

Digitized by Google

pose en partie le sel marin par *voie sèche* comme par *voie humide* ( *voy*. T. Ier, p. 499); elle se fond aisément avec les chlorures de barium et de calcium, et produit des composés cristallins semblables au jaune de Turner, et qui paraissent être des oxi-chlorures doubles. L'eau sépare de ces oxi-chlorures du chlorure de barium ou de calcium mêlé de baryte de chaux.

*Sulfo-chlorures*. — Lorsqu'on chauffe le chlorure de plomb en vase clos avec un excès de soufre il se dégage du chlorure de soufre et il reste un *sulfo-chlorure* gris composé d'environ 2 atomes de chlorure pour 1 atome de sulfure. Il se combine d'ailleurs en proportions quelconques avec la galène par *voie sèche ;* les composés qu'ils forment sont très fusibles et volatils, et ils ont une grande tendance à traverser les creusets de terre. Celui qui contient 1 atome de chlorure (1736) pour 1 atome de sulfure (1496) est tout-à-fait semblable à de la galène. Celui qui contient 4 atomes de chlorure (694) pour 1 atome de sulfure (149) est compacte, d'un gris pâle olivâtre, opaque, à cassure unie et cireuse.

*Brômure*. — Le *brômure* est très peu soluble dans l'eau. Préparé par double décomposition, il est cristallin et blanc comme le chlorure. Dans cet état il est décomposé par l'acide nitrique, avec dégagement de brôme, et par l'acide sulfurique, avec dégagement de brôme et d'acide hydrobrômique. — Il est très fusible et volatil ; il se prend par refroidissement en une masse d'un très beau jaune ; alors il est inattaquable par l'acide nitrique, mais l'acide sulfurique bouillant le décompose. — Il contient : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Plomb... | 0,579 | — | 100 | Pb Br² |
| Brôme... | 0,421 | — | 72,52 | |

*Iodure*. — L'*iodure* est presque insoluble dans l'eau f., mais il se dissout dans l'eau c. à peu près comme le chlorure, et il cristallise par refroidissement en écailles nacrées d'un très beau jaune. — Il est fusible. — Il se dissout aisément dans les iodures alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisables. Il a grande tendance aussi à se combiner avec l'oxide de plomb par *voie humide*. — Caractères.

Digitized by Google

Composition. Il est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Plomb... | 0,457 | — | 100 | $Pb\,\dot{I}^2$ |
| Iode..... | 0,543 | — | 112,9 | |

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

Caractères. *Carbonate, céruse.* — Le *carbonate de plomb* est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide carbonique. — La chaleur le décompose aisément et le transforme en litharge. — Lorsqu'on le chauffe avec le contact de l'air à une température insuffisante pour fondre le protoxide il se convertit en un minium d'un rouge vif qui est connu dans le commerce sous le nom de *mine orange*. — Le carbonate est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb... | 0,835 | — | 100 |
| Acide carbonique..... | 0,165 | — | 19,78 |

Mélange. Celui qu'on prépare en grand en faisant passer du gaz acide carbonique à travers une dissolution de sous-acétate est presque toujours mélangé d'une certaine quantité d'acétate : aussi lorsqu'on le fait fondre il donne toujours un peu de plomb métallique.

*Oxalate.* — L'*oxalate* est pulvérulent et insoluble dans l'eau. Par la calcination en vase clos il se change en suboxide gris. Il est soluble dans les acides. Il contient :

| | |
|---|---|
| Protoxide de plomb.. | 0,7546 |
| Acide oxalique..... | 0,2454 |

*Acétates.* — 1°. L'*acétate neutre* ou *sucre de plomb* cristallise en prismes tétraèdres d'un blanc satiné : quand la cristallisation est confuse il ressemble à du sucre. Il est très soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. Il ne se décompose pas par l'évaporation de ses dissolutions à siccité. Il peut dissoudre une grande quantité d'oxide de plomb. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb... | 0,5871 | — | 217,4 |
| Acide acétique..... | 0,2596 | — | 100 |
| Eau..... | 0,1483 | — | |

Préparation. On le prépare en faisant bouillir l'acide acétique en excès

Digitized by Google

avec de la litharge. — On l'emploie pour préparer l'acétate d'alumine et l'acétate de fer.

2°. Le *sous-acétate, extrait de saturne*, cristallise en lames blanches opaques. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel neutre; ses dissolutions sont louches; elles verdissent le sirop de violette et rougissent le curcuma. L'acide carbonique en précipite les deux tiers de l'oxide de plomb qu'il contient, et le change en acétate neutre. Il est précipité par les dissolutions de gomme et de tannin. — Il est composé de : Caractères. Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb... | 0,8671 | — | 652,4 |
| Acide acétique..... | 0,1329 | — | 100 |

On le prépare en faisant bouillir de l'acide acétique avec un excès de litharge. On en fait un très grand usage pour fabriquer la céruse. Préparation.

Les dissolutions d'acétate et de sous-acétate de plomb ne sont aucunement troublées par l'ammoniaque; mais lorsque après l'addition de cet alcali on les laisse exposées à l'air il s'y fait peu à peu des précipités de carbonate de plomb. Quand on évapore les liqueurs ammoniacales dans une cornue, elles perdent leur odeur et donnent des cristaux transparens, très éclatans, solubles dans l'eau sans décomposition, et qui contiennent une certaine quantité d'ammoniaque en combinaison.

*Succinate.* — Le *succinate* forme de longs cristaux à peu près insolubles dans l'eau et dans l'acide acétique, mais solubles dans les acides forts : aussi l'acide succinique ne précipite-t-il ni le nitrate ni le chlorure.

*Tartrate.* — Le *tartrate* est pulvérulent, insoluble dans l'eau, et très peu soluble dans les acides. — Il contient 0,625 d'oxide de plomb.

Lorsqu'on fait bouillir de la crème de tartre avec de la litharge il se forme un *sel double* insoluble dans l'eau et qui est indécomposable par les alcalis et même par les sulfates alcalins.

*Prussiate.* — Le *prussiate de plomb* est un cyanure de plomb et de fer composé de : Composition.

Digitized by Google

| | | | |
|---|---|---|---|
| Plomb.... | 0,6618 | — | 1[at] |
| Fer..... | 0,0868 | — | 2 |
| Cyanogène. | 0,2514 | — | 6 |

Caractères. Il est blanc un peu jaunâtre. Lorsqu'il est très sec il donne à la distillation de l'azote pur et un résidu pulvérulent noir qui peut être considéré comme le carbure double $2PbC^4+FeC^4$. — Le gaz hydrogène sulfuré ne l'altère pas à froid; mais à l'aide de la chaleur il le transforme en un mélange de sulfures métalliques avec dégagement d'acide hydro-cyanique anhydre. — Il forme avec l'acide sulfurique une combinaison à peu près insoluble.

## ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

### § 1er. — Sels.

Caractères. *Chrômates.* — L'oxide de plomb et l'acide chrômique forment des combinaisons dont les nuances varient du jaune-citron au rouge de minium, selon les proportions relatives de base et d'acide. — Les chrômates de plomb se fondent au blanc naissant, et se prennent par refroidissement en masses cristallines fibreuses, opaques, d'un brun de chocolat, et dont la poussière est d'un jaune terne. —

Réductifs Ils sont très facilement réductibles par le charbon, même par cémentation, et ils se changent en un mélange de plomb métallique et d'oxide vert de chrôme, à moins qu'on ne chauffe à une température excessivement élevée; auquel cas, et surtout si l'on mêle au sel la quantité de charbon propre à le réduire, on obtient un alliage de plomb et de chrôme. Avec le flux noir en excès ils donnent du plomb métallique et de l'oxide de chrôme qui reste disséminé dans le flux. Lorsqu'au contraire on n'emploie qu'une petite quantité de charbon, ou lorsqu'on chauffe le sel avec un excès de carbonate de soude et une petite quantité de charbon, ils produisent une scorie jaunâtre composée d'oxide de plomb et d'alcali, dans laquelle il y a de l'oxide vert de chrôme disséminé.

Caractères. 1°. Le *chrômate neutre* est d'un jaune-citron ou d'un jaune-orange, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique,

Digitized by Google

et à peu près insoluble dans l'acide nitrique. Les acides fulfurique et muriatique le décomposent, surtout à l'aide de la chaleur. Les alcalis fixes caustiques le dissolvent; au bout de peu de temps les dissolutions laissent déposer des groupes de cristaux en feuillets minces, qui sont du sous-chrômate. L'ammoniaque l'amène à l'état de chrômate basique rouge. Les carbonates alcalins le décomposent complètement par *voie humide* et par *voie sèche*.

2°. Lorsqu'on le fait bouillir avec 1 atome de carbonate de plomb, ou lorsqu'on le triture, après l'avoir humecté, avec 1 atome de litharge, il se change en *sel basique* qui est d'un beau rouge. — On obtient encore ce sel en précipitant une dissolution de plomb par une dissolution de chrômate de potasse rendue alcaline. — Selon MM. Wohler et Liebig, on peut encore le préparer en faisant fondre du sulfate à une chaleur rouge, y projetant par petites portions du chrômate ordinaire, tant qu'il y a effervescence, et lavant rapidement avec de l'eau la masse noire refroidie. Les acides enlèvent immédiatement à ce sous-sel la moitié de l'oxide de plomb qu'il contient, et le ramènent à l'état de chrômate neutre. Préparation.

Les deux chrômates de plomb sont composés comme il suit : Composition.

| | Sel neutre. | | Sel basique. | |
|---|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb. | 0,682 — 108 | — 1$^{at}$ | 0,810 — 100 | — 2$^{at}$ |
| Acide chrômique... | 0,318 — 46,7 | — 1 | 0,190 — 23,3 | — 1 |

On emploie ces sels pour colorer les verres et les émaux, ainsi que dans la peinture et dans la teinture. Usages.

*Molybdate.* — Le *molybdate de plomb* est pulvérulent, blanc ou légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble ou décomposable par les acides forts, soluble dans les alcalis fixes caustiques, et décomposable par les carbonates alcalins. — Il est fusible, et facilement réductible par le charbon et par tous les flux qui contiennent des matières combustibles; le plomb et le molybdène sont amenés l'un et l'autre à l'état métallique. Caractères.



Digitized by Google

Composition. — Ce sel est composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb.. | 0,608 | — | 100 | — | 1 at |
| Acide molybdique.... | 0,392 | — | 64,4 | — | 1 |

*Tungstate.* — Le *tungstate de plomb* est analogue au molybdate. — Il contient :

Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de plomb. | 0,502 | — | 100 | — | 1 at |
| Acide tungstique.... | 0,498 | — | 99,2 | — | 1 |

§ 2. — Alliages.

*Potassium* ou *sodium.* — M. Vauquelin a fait voir que toutes les fois qu'on chauffe fortement de l'oxide de plomb avec un flux réductif alcalin, le plomb qu'on obtient contient une petite quantité de potassium ou de sodium. — Selon M. Sérullas, on peut préparer un alliage très chargé de potassium en chauffant fortement un mélange de 100 de litharge, et de 60 de crème de tartre charbonnée. Cet alliage est d'un blanc argentin et cassant. Il ne s'échauffe pas à l'air; mais il décompose l'eau lentement; lorsqu'on le laisse au contact de l'air sur du mercure, le potassium s'oxide et le plomb se dissout. — L'alliage préparé directement, et qui contient le quart de son volume de potassium, est cassant et à cassure grenue. — L'alliage qui renferme le quart de son volume de sodium est bleuâtre et malléable. — Celui qui renferme un tiers de sodium est cassant.

*Chrôme.* — L'alliage qui contient 0,25 de *chrôme* est fusible à 150° en un culot bulleux, grenu, à grains fins cristallins, d'un gris cendré, plus blanc que le plomb. Il s'aplatit sous le marteau en feuilles assez minces; mais ces feuilles sont très fragiles. L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent sans dissoudre ni oxider le chrôme.

*Molybdène.* — L'alliage qui renferme environ 0,16 de *molybdène* se fond à 150° en un culot caverneux et scoriforme; on peut le pétrir sous le marteau et le réduire en feuilles minces au laminoir. Il a absolument la même couleur que le plomb pur. L'acide nitrique en sépare le plomb et laisse le molybdène pur. — On le prépare en chauffant au creuset brasqué un mélange de litharge

Digitized by Google

et de molybdène métallique : il se volatilise beaucoup de plomb.

*Tungstène.* — Les alliages de *plomb* et de *tungstène* ont absolument les mêmes propriétés que les alliages de plomb et de molybdène.

*Manganèse.* — On a chauffé dans un creuset brasqué, à 150°,

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Protoxide de manganèse. | 26g,75 | — | 3at | 8g,92 | — | 1at |
| Litharge..... | 27,89 | — | 1 | 27,89 | — | 1 |

Le premier mélange a donné un culot pesant 41g,65, d'un gris de plomb, tendre, s'aplatissant un peu sous le marteau, mais cassant. Il était mélangé d'une petite quantité d'une matière pulvérulente noire qui paraissait être de l'oxide non réduit ; pour éviter cet inconvénient, on a ajouté un peu de charbon au second mélange. Celui-ci a produit un culot pesant 34g,7 homogène, compacte et bien ductile ; on a pu le réduire au laminoir en feuilles très minces ayant beaucoup d'éclat ; mais ces feuilles se brisaient lorsqu'on voulait les rouler sur elles-mêmes ; leur cassure était grenue et d'un gris très foncé. — L'alliage devait contenir :

| | |
|---|---|
| Plomb..... | 0,792 |
| Manganèse.... | 0,208 |

c'est-à-dire un peu moins de 1 atome de manganèse pour 1 atome de plomb. Dans chacun de ces essais il s'est volatilisé beaucoup de plomb.

*Cobalt* ou *nickel.* — Quoique le *plomb* ne forme pas de véritables alliages avec le cobalt et le nickel, il peut dissoudre une quantité très notable de chacun de ces métaux. — Quand on chauffe très fortement dans un creuset brasqué un mélange de litharge et d'oxide de cobalt ou d'oxide de nickel on obtient un culot de plomb qui renferme à son centre un bouton de l'autre métal ; celui-ci est très cassant, et tout porte à croire qu'il est mélangé d'un peu de plomb. Quant au plomb, il est parfaitement ductile, mais très fortement magnétique, et l'analyse fait voir qu'il renferme 0,04 à 0,05 de cobalt ou de nickel. On obtient également du plomb chargé de 0,04 à 0,05 de ces



Digitized by Google

métaux, en chauffant au creuset brasqué, à 50°, de l'oxide de cobalt ou de nickel avec vingt fois son poids de litharge.

Caractères. *Antimoine.* — Le *plomb* et l'*antimoine* s'allient en toutes proportions. — L'alliage fait à parties égales est cassant. — Celui qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Plomb..... | 0,762 | — | 2$^{at}$ |
| Antimoine.... | 0,238 | — | 1 |

est ductile et beaucoup plus dur que le plomb pur : on s'en sert pour fabriquer les caractères d'imprimerie. Quelquefois pour cet usage on y ajoute un peu de cuivre ou un peu de zinc ou de bismuth. — Lorsqu'on tient les alliages de plomb et d'antimoine à l'état de fusion au contact de l'air il y a oxidation rapide, et l'antimoine ayant plus d'affinité pour l'oxigène que le plomb, se scorifie plus tôt que celui-ci; en sorte qu'il vient une époque où le bain métallique n'est plus que du plomb pur, mais la scorie contient toujours beaucoup d'oxide de plomb. — Les antimoniures de plomb sont décomposés par le fer métallique, mais non pas de telle manière qu'on puisse en séparer le plomb à l'état de pureté. Lorsqu'on chauffe, même très fortement, l'antimoniure composé de 2 atomes de plomb et de 1 atome d'antimoine, avec 2 atomes de fer, on a un culot dont la partie inférieure est demi ductile et lamellaire, et dont la partie supérieure est très cassante, à cassure grenue, d'un gris cendré, et magnétique. Il semble que l'antimoine se partage entre le plomb et le fer, et que les deux antimoniures ne se séparent qu'imparfaitement. — Les antimoniures de plomb chauffés avec des flux alcalins réductifs prennent une plus forte proportion de potassium ou de sodium que le plomb pur.

Contraction. *Étain.* — Selon M. Kupfer, dans les alliages du *plomb* avec l'*étain* il y a en général dilatation; cependant l'alliage composé de 2 p. d'étain et de 1 p. de plomb ne présente ni contraction ni dilatation; sa p. s. est de 8,6275, à 17°.

Caractères. — Les alliages d'étain et de plomb sont beaucoup moins blancs que l'étain, lors même qu'ils ne contiennent que peu de plomb; mais ils sont plus durs. Les uns sont cassans ou demi ductiles, d'autres sont plus tenaces que l'étain.

Digitized by Google

— L'alliage qui est à la fois le plus tenace et le plus dur est celui qui est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Plomb..... | 0,25 | — | 1[at] |
| Étain..... | 0,75 | — | 5 |

— On fait souvent usage, pour fabriquer des ustensiles destinés à contenir des liquides, de l'alliage qui contient 0,17 de plomb ou 1 atome pour 8 atomes d'étain. — La soudure des plombiers renferme environ les deux tiers de son poids de plomb, et la soudure des ferblanteries environ moitié. — On se sert en Suède de l'alliage qui contient 0,39 de plomb pour faire des miroirs, parce qu'il a beaucoup d'éclat. Soudures. Miroirs.

La plupart des alliages de plomb et d'étain sont plus fusibles que l'étain. M. Kupfer a déterminé les points de fusion de quelques-uns de ces alliages, et il les a trouvés tels qu'il suit : $Sn^5Pb$ 194°, $Sn^4Pb$ 189°, $Sn^3Pb$ 186°, $Sn^2Pb$ 196°, $SnPb$ 241°, et $SnPb^3$ 289°. — Les alliages de plomb et d'étain sont remarquables par leur grande combustibilité, surtout celui qui est employé par les ferblantiers, pour souder; il s'enflamme à la chaleur rouge et continue ensuite à brûler sans qu'on le chauffe. L'oxide qui se forme est un stannate blanc ayant l'aspect de végétations semblables à des choux-fleurs. On connaît cet oxide dans les arts sous le nom de *potée d'étain;* on l'emploie pour polir et pour préparer les émaux. Quand le plomb domine beaucoup dans un alliage, à une certaine époque du grillage, il reste pur, et tout l'étain passe à l'état d'oxide dans les scories. Fusibilité. Grillage. Potée d'étain.

*Zinc.* — Le *zinc* donne au *plomb* de la dureté et la propriété de prendre un beau poli, sans diminuer sa malléabilité. — Les alliages que forment ces deux métaux sont décomposés en totalité à la chaleur blanche; mais le zinc en se volatilisant entraîne du plomb en quantité très considérable. En fondant à 150°, dans un creuset brasqué, 1 p. de plomb avec 1 p. de zinc, il se volatilise les 0,11 du plomb; si l'on double la proportion du zinc il se volatilise 0,145 de plomb. — L'alliage composé de : Caractères.

| | |
|---|---|
| Plomb..... | 0,45 |
| Zinc..... | 0,55 |

Digitized by Google

a à peu près le même aspect que le zinc pur; il est cassant, à cassure cristalline; on peut le réduire en feuilles minces au laminoir; mais ces feuilles se brisent après deux ou trois plis.

Caractères. *Bismuth.* — Selon Muschenbroeck, l'alliage composé de 3 p. de *plomb* et 2 p. de *bismuth* est dix fois aussi tenace que le plomb pur. — L'alliage qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Plomb..... | 0,66 | — | $2^{at}$ |
| Bismuth... | 0,34 | — | 1 |

a une couleur intermédiaire entre le blanc d'étain et le gris de plomb. Il est parfaitement ductile, et l'on peut le réduire au laminoir en feuilles extrêmement minces, sans qu'il éprouve la moindre gerçure. Il se fond à environ 166° cent.

*Étain, bismuth.* — Ces deux métaux se combinent en toutes proportions avec le plomb, et donnent naissance à des alliages extrêmement fusibles. On se sert de ces alliages pour prendre des empreintes et pour faire des rondelles fusibles à des degrés de chaleur déterminés; on adapte ces rondelles aux machines à vapeur à haute pression, comme moyen de sûreté. — Il est en général difficile d'obtenir ces alliages dans un état d'homogénéité parfait, parce que pendant qu'ils sont en fusion ils tendent à se décomposer par le repos; de telle sorte que le plomb s'accumule à la partie inférieure de la masse. — L'alliage formé de 5 p. de plomb, 3 d'étain et 8 de bismuth, fond dans l'eau b.; il a été découvert par Newton; lorsqu'on y ajoute un seizième de son poids de mercure il devient encore plus fusible. On se sert de cet alliage quadruple pour étamer intérieurement des globes de verre, etc. — l'alliage composé de 1 p. de plomb, 1 p. d'étain et 2 p. de bismuth fond à 93°,75 cent.

Usage.

Alliages très fusibles.

Contraction. *Mercure.* — Le *plomb* se combine aisément avec le *mercure.* Il y a en général contraction dans tous les amalgames de plomb. La dilatation qu'ils éprouvent par la chaleur est moindre que celle que l'on trouverait par le calcul, d'après la dilatation du plomb et du mercure. — L'amalgame composé de 1 p. de plomb, 1 p. de bismuth et 3 p. de mercure, est très fluide à la température ordinaire, et passe

Caractères.

Digitized by Google

à travers la peau de chamois comme le mercure pur. — L'amalgame à parties égales cristallise.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

Le *plomb* existe dans tous les terrains, depuis les plus anciens jusqu'à la craie inclusivement; il se trouve particulièrement et en abondance dans les grès et dans les calcaires qui recouvrent immédiatement le terrain houiller. Gisemens.

Les espèces *minérales* qui contiennent du plomb sont en grand nombre, et peuvent être classées comme il suit :

| | |
|---|---|
| Minéraux oxigénés : . . | 1°. Le *massicot*,<br>2°. Le *minium*,<br>3°. L'*oxi-chlorure*,<br>4°. L'*aluminate*; |
| Minéraux sulfurés, séléniés et tellurés : | 1°. Le *sulfure simple* ou *galène*,<br>2°. Les *sulfures doubles*,<br>3°. Les *sulfures multiples*,<br>4°. Le *sulfate*,<br>5°. Le *séléniure simple*,<br>6°. Les *séléniures doubles*,<br>7°. Les *tellurures simples*,<br>8°. Les *tellurures complexes*; |
| Minéraux phosphorés et arséniés : | 1°. Les *chloro-phosphates*,<br>2°. Les *chloro-arséniates*,<br>3°. L'*arséniure*; |
| Minéraux carbonés : . . | 1°. Le *carbonate*,<br>2°. Les *sulfato-carbonates*,<br>3°. Le *chloro-carbonate*; |
| Minéraux à acides métalliques : | 1°. Le *chrómate simple*,<br>2°. Le *chrómate cuivreux*,<br>3°. Le *vanadate*,<br>4°. Le *tungstate*,<br>5°. Le *molybdate*. |

Digitized by Google

ARTICLE PREMIER. — *Minéraux oxigénés.*

Caractères. A. *Massicot.* — Ce minéral est très rare. Il est d'un jaune de soufre, doué d'un certain éclat métallique à l'extérieur, mat à l'intérieur, opaque, à cassure lamelleuse dans un sens, et terreuse dans les autres. Sa p. s. est
Composition. de 8,0. — C'est du protoxide de plomb qui contient, selon M. John, environ 0,0345 d'acide carbonique.

Caractères. B. *Minium.* — On n'a encore rencontré cette espèce qu'en très petite quantité en Angleterre et en Allemagne. Elle est pulvérulente et absolument semblable au minium artificiel, et presque toujours elle se forme accompagnée de carbonate de plomb.

Caractères. C. *Oxi-chlorure.* — L'*oxi-chlorure* a été trouvé à Mendip-Hill en Angleterre. — Il est d'un jaune de paille, fragile. Il offre deux clivages qui font entre eux un angle de 102 à 103°. Il se dissout dans l'acide muriatique en
Composition. produisant une légère effervescence. — Il a donné à l'analyse :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 0,9013 | 1,0000 |
| Acide muriatique.. | 0,0688 | |
| —— carbonique.. | 0,0103 | |
| Eau..... | 0,0054 | |
| Silice..... | 0,0142 | |

En faisant abstraction d'une petite quantité de carbonate dont il est mélangé, il peut être considéré comme composé de 1 atome de chlorure, et 2 atomes de protoxide de plomb, $Pb\,Cl^2 + 2Pb$.

Gisement. D. *Aluminate, plomb-gomme.* — Ce minéral ne se trouve qu'au Huelgoeth (Finistère), et l'on ne l'y a en-
Caractères. core rencontré qu'en très petite quantité. — Il est amorphe, et il ressemble à de la gomme. Au chalumeau il perd de l'eau et éclate ; sur le charbon il devient opaque, se boursoufle, et ne se fond qu'à demi ; il se dissout bien dans le borax, et donne un verre incolore ; avec la soude il se réduit sans qu'il y ait fusion ; avec le nitrate de cobalt il donne une belle couleur bleue pure. — Il est
Composition. attaquable par les acides forts. — M. Berzelius y a

Digitized by Google

trouvé :

| | |
|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,4014 |
| Alumine..... | 0,3700 |
| Eau..... | 0,1880 |
| Acide sulfureux..... | 0,0020 |
| Sable..... | 0,0060 |
| Oxides de fer et de manganèse. | 0,0180 |
| | 0,9854 |

Sa formule est $Pb\ Al^6 + 6Aq$. Il est mêlé d'une très petite quantité de sulfite de plomb et de sulfite d'alumine.

ARTICLE II. — *Minéraux sulfurés, séléniés* et *tellurés.*

A. *Sulfure, galène.* — De toutes les espèces de la famille *plomb*, la galène est la plus commune, et c'est elle qui fournit la plus grande partie du plomb à la consommation. — La galène est d'un gris de plomb bleuâtre; elle a beaucoup d'éclat. — Ses formes cristallines dérivent du cube. Le plus souvent elle est lamellaire, d'autres fois écailleuse, et quelquefois mais rarement compacte et à cassure lisse ou grenue. Elle a peu de dureté, et elle est très fragile. — Sa p. s. est de 7,22 à 7,785. — Au chalumeau elle se fond peu à peu en se changeant en plomb pur, avec dégagement d'acide sulfureux. Dans le tube ouvert elle dégage du soufre, et donne un sublimé blanc de sulfate de plomb; quand elle contient du sélénium elle répand l'odeur qui caractérise ce corps, et vers la fin du grillage elle donne un sublimé rouge; lorsqu'elle renferme de l'arsenic elle donne un sublimé rouge de réalgar qu'on peut confondre avec le sélénium si l'on n'y fait pas grande attention. — La galène est facilement attaquée par l'acide nitrique, même faible; elle ne l'est pas par l'acide muriatique ordinaire à froid; mais l'acide muriatique concentré et bouillant l'attaque assez facilement et complètement, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré. — Il est extrêmement rare que la galène soit absolument pure; elle contient presque toujours un peu de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent, et quelquefois de l'ar-

Caractères.

Mélanges.

Digitized by Google

Argent. gent métallique. — La proportion de l'argent varie communément de 0,0001 à 0,0030; elle s'élève assez souvent jusqu'à 0,0050, et même, mais très rarement, jusqu'à 0,0100.

Antimoine. — L'antimoine ne s'y trouve pas ordinairement dans une proportion plus forte que l'argent; souvent même sa présence ne peut pas être découverte par l'analyse; mais elle est rendue évidente par l'examen de certains produits qui proviennent du traitement de la galène, et dans lesquels l'antimoine se concentre. — Il y a aussi des galènes qui renferment de l'arsenic; mais il paraît que cela est fort rare. — Enfin on y trouve assez fréquemment des traces de séléniure de plomb. — La galène est accompagnée de gangues très variées; celles qu'on observe le plus ordinairement sont la pyrite commune, le cuivre pyriteux, et surtout la blende.

Arsenic.

Sélénium.

Gangues.

La galène pure est le protosulfure $\dot{P}b$, composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Plomb.. | 0,8655 | 1,000 |
| Soufre.. | 0,1345 | |

Composition

B. *Sulfures doubles.* — On connaît deux sulfures doubles qui se composent l'un et l'autre de sulfure de plomb et de sulfure d'antimoine, l'un appelé *jamesonite*, et l'autre *zinckénite*. Selon M. H. Rose, ces minéraux contiennent :

| | La jamesonite. | | La zinckénite. |
|---|---|---|---|
| Plomb..... | 0,407 | — | 0,318 |
| Antimoine. | 0,344 | — | 0,444 |
| Soufre..... | 0,222 | — | 0,225 |
| Fer..... | 0,023 | — | ..... |
| Cuivre..... | 0,001 | — | 0,004 |
| | 0,991 | | 0,991 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Sulfure de plomb..... | 0,507 | — 3$^{at}$ | — 0,368 | — 1$^{at}$ |
| Sulfure d'antimoine... | 0,493 | — 2 | — 0,610 | — 1 |

Caractères. La *jamesonite* est d'un gris d'acier et cristallise en prisme rhomboïdal de 101°,20′. Sa p. s. est de 5,56. — On la trouve dans les mines du Cornouailles. — Sa formule est $3\dot{P} + 2\dddot{Sb}$.

Caractères La *zinckénite* a été découverte au Hartz par M. Zincken,

Digitized by Google

directeur des mines de la principauté d'Anhalt-Bernbourg. — Elle est cristallisée en prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces placées sur les arêtes : les angles que font les faces du prisme sont de 102° 62′ : les cristaux hexaèdres présentent des groupes analogues à ceux de l'aragonite. Elle a un grand éclat métallique ; sa poussière est d'un gris d'acier. Elle est un peu plus dure que le spath fluor. — Sa p. s. est de 5,31. — Elle est aussi fusible que le sulfure d'antimoine.

Indépendamment de ces deux espèces, le sulfure de plomb et le sulfure d'antimoine constituent une multitude de minéraux dans lesquels la galène est la substance très dominante, et qui contiennent le sulfure d'antimoine en proportions extrêmement variables. Ces minéraux ont ordinairement la structure fibreuse du sulfure d'antimoine; ils sont souvent riches en argent. On en trouve de cette nature à Alsau sur la rive droite du Rhin, en Suède, etc. Les galènes antimoniales sont plus facilement attaquables par l'acide muriatique que la galène pure.

C. *Sulfures multiples.* — On trouve le sulfure de plomb combiné en une multitude de proportions avec les sulfures de cuivre, d'antimoine, de bismuth, d'argent et de fer. On doit distinguer : 1°. la *bournonite* (*voy.* p. 441); 2°. le *nadelerz* (*voy.* p. 622); 3°. le *wismuthbleierz;* et 4°. le *wismuthguttigerz.* (Voy. *Argent.*)

D. *Sulfate.* — Le *sulfate de plomb* ne se rencontre jamais qu'en petites quantités. Il y en a dans l'île d'Anglesey, à Badenvillers sur les bords du Rhin, etc. — Il est incolore, d'un blanc jaunâtre ou d'un gris-brun ; il a l'éclat diamantaire. — Il cristallise en octaèdres rectangulaires à pyramides obtuses dérivant d'un prisme rhomboïdal de 103°,43′ et 76°18′, et dans lequel la hauteur et les côtés sont à peu près : : 165 : 162. — Il est tendre : on peut le rayer par l'ongle, cassant, à cassure compacte. — Sa p. s. est de 6,30. — Au chalumeau il décrépite; à la flamme extérieure il fond en une boule transparente qui devient laiteuse en se refroidissant ; à la flamme intérieure il se réduit avec effervescence ; avec la soude et la silice il prend

Gisement.

Caractères.

Digitized by Google

la couleur de foie de soufre. — Il est inattaquable par l'acide nitrique, décomposé et dissous par l'acide muriatique concentré et bouillant, soluble dans les alcalis fixes caustiques, et décomposé par les carbonates alcalins, soit par *voie sèche*, soit par *voie humide*. — C'est le sulfate neutre anhydre, et il est presque toujours à peu près pur. — Celui de Badenvillers est mêlé d'environ 0,15 d'argile un peu ferrugineuse. Il est compacte, à cassure inégale, d'un rouge d'ocre pâle, opaque, mêlé de parties cristallines blanches et de parties grenues d'un jaune de soufre. Il est accompagné de carbonate de plomb, de galène, d'arséniate et de phosphate de plomb, etc.

Composition.

*Sulfate cuivreux.* — On a trouvé dans les mines de Lead-Hill en Angleterre du sulfate de plomb cristallisé d'un beau bleu d'azur, translucide, éclatant, d'une densité de 5,30 à 5,43, qui, soumis à l'analyse par M. Brook, lui a donné :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Sulfate de plomb.... | 0,744 | 0,971 |
| Deutoxide de cuivre.. | 0,180 | |
| Eau..... | 0,047 | |

On regarde ce minéral comme un composé de sulfate de plomb et d'hydrate de cuivre $PbS^2 + Cu\ Aq$; mais on pourrait aussi le considérer comme un sous-sulfate double dont la formule serait $Pb^2S^3 + Cu^2S^3 + 2Aq$.

Gisemens

E. *Séléniure.* — On a trouvé le *séléniure de plomb* à l'état isolé, et combiné avec le *séléniure de cobalt*, le *séléniure de cuivre* et le *séléniure de mercure*. Ces quatre espèces ont été découvertes par M. Zincken, en 1823. Elles sont accompagnées de chaux carbonatée magnésienne, et elles se rencontrent ensemble dans deux endroits différens, 1°. à Zorge, dans des filons de minerai de fer qui traversent le schiste argileux et la diorite; 2°. à Tilkerode, dans des filons métallifères. Elles contiennent quelquefois de l'or natif et du palladium.

Caractères.

1°. Le *séléniure pur* ressemble tellement à la galène, qu'on a peine à l'en distinguer. — Au chalumeau, dans le matras, il ne fond pas, et ne donne aucun sublimé. Dans le tube ouvert il se sublime une petite quantité de séléniure, et il se

Digitized by Google

forme de l'acide sélénieux; la matière s'entoure d'oxide de plomb. Sur le charbon il fume et colore la flamme en bleu; le charbon se couvre d'un sublimé d'oxide de plomb; mais il ne se forme pas de plomb métallique si l'on n'ajoute pas de soude.

2°. Le *séléniure cobaltique* a le même aspect que le séléniure pur. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, il donne un sublimé de sélénium, et il produit la réaction du cobalt avec les flux. Caractères.

3°. Il y a deux variétés de *séléniure cuivreux*. La première est amorphe, d'un gris de plomb plus clair que le séléniure pur, avec une faible teinte de jaune de laiton et une couleur violette superficielle. — Sa p. s. est de 7,00. — Au chalumeau, dans le matras, elle ne donne pas de sublimé; dans le tube ouvert elle donne du sélénium et de l'acide sélénieux. — D'après sa composition (*voy.* le tableau), M. H. Rose pense que le cuivre y est contenu partie à l'état de séléniure Cu Se, et partie à l'état de biséléniure $Cu Se^2$, quoiqu'en général il ne se perde pas de sélénium par la chaleur; mais M. H. Rose s'est convaincu qu'on peut ajouter aux séléniures de plomb et de cuivre fondus une assez grande quantité de sélénium sans qu'il s'en sublime par la chaleur. Caractères.

La seconde variété de séléniure cuivreux est d'un gris plus foncé que la première; dans la cassure cette couleur tient le milieu entre le gris et le violet, ou elle est même tout-à-fait violette. — Ce séléniure est tendre et demi ductile. — Sa p. s. est de 5,80.

4°. Le *séléniure de plomb mercuré* est d'un gris de plomb passant au gris de fer, doué d'un éclat métallique prononcé; il présente quelquefois les couleurs de l'iris. Il est lamelleux, et il a trois clivages presque rectangulaires. — Sa p. s. est de 7,80 à 7,87. — Au chalumeau, dans le matras, il donne un sublimé cristallin de séléniure de mercure, et lorsque ce séléniure s'y trouve en proportion considérable le minéral fume et entre en ébullition. Si l'on y ajoute du carbonate de soude ou de l'étain il se sublime du mercure métallique. Dans le tube ouvert il produit un Caractères.

Digitized by Google

sublimé de sélénite de mercure en gouttes jaunâtres, et qui a le même aspect que l'oxide de tellure.

Les séléniures sont en général beaucoup moins attaquables par les acides que les sulfures. L'acide nitrique n'attaque le séléniure de plomb que très lentement, même lorsqu'il est concentré et bouillant : la portion de sélénium est tout entière convertie en acide sélénieux. — M. H. Rose a analysé six échantillons de séléniures du Hartz qui lui ont donné les résultats suivans.

Composition.

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Plomb. . . . . | 0,723 | 0,639 | 0,597 | 0,474 | 0,558 | 0,273 |
| Cobalt. . . . . | ..... | 0,032 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Cuivre. . . . . | ..... | ..... | 0,079 | 0,156 | ..... | ..... |
| Mercure. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,169 | 0,447 |
| Sélénium . . . . . | 0,277 | 0,314 | 0,298 | 0,342 | 0,250 | 0,280 |
| Argent . . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,013 | ..... | ..... |
| Fer. . . . . | ..... | 0,004 | 0,007 | ..... | ..... | ..... |
| Gangue. . . . . | ..... | ..... | 0,010 | 0,020 | ..... | ..... |
| | 1,000 | 0,989 | 0,991 | 1,005 | 0,977 | 1,000 |

(1) *Séléniure simple* Pb Se.

(2) *Séléniure cobaltique.* — Sa formule est $CoSe^2 + 6Pb\ Se$. — M. Zincken admet, d'après une analyse de M. Haussmann, qu'il y a une autre espèce dont la formule est $Co\ Se^2 + 2Pb\ Se$. Cette espèce est d'un gris clair peu éclatant, à grains fins et à clivage triple. Elle est accompagnée de cobalt arsenical, de pyrites de fer et de spath brunissant.

(3) (4) *Séléniures cuivreux.*

(5) (6) *Séléniures mercurés.* — Les deux séléniures Pb Se et Hg Se paraissent pouvoir se combiner entre eux en toutes proportions à la manière des corps isomorphes.

Gisement.

F. *Tellurures.* — Le *tellure de plomb* se trouve à peu près pur dans la mine de Sawodinski en Sibérie, et il existe combiné avec les tellurures d'or, d'argent, etc., en Transylvanie et ailleurs. (Voy. *Argent* et *Or.*) — Le *tellurure*

Caractères

Digitized by Google

*simple* est amorphe; mais il offre trois clivages qui paraissent conduire au cube. Il est d'un blanc d'étain très éclatant. Sa dureté est à peu près la même que celle du spath calcaire. On peut aisément le réduire en poudre. — Sa p. s. est de 8,159. — Au chalumeau, sur le charbon, il colore la flamme en bleu; il se fond et se réduit peu à peu en un petit bouton d'argent entouré d'un sublimé de tellurure de plomb et d'un dépôt jaune-brun. Dans le tube ouvert il fond, s'entoure de gouttes blanches, et produit un sublimé blanc, et fusible en gouttes. — L'acide nitrique l'attaque aisément et le dissout même à froid. — M. G. Rose y a trouvé approximativement : Composition

| | | |
|---|---|---|
| Plomb..... | 0,6035 | 1,000 |
| Argent..... | 0,0128 | |
| Tellure.... | 0,3837 | |

ARTICLE III. — *Minéraux phosphorés* et *arséniés*.

Les *minéraux phosphorés* et *arséniés* se rapportent à trois espèces, savoir, le *chloro-phosphate*, le *chloro-arséniate* et l'*arséniure*.

A. Le *chloro-phosphate* et le *chloro-arséniate* sont isomorphes entre eux et avec l'*apatite*. Ils ont la même constitution atomique et ils se rencontrent combinés en toutes sortes de proportions. Ils sont essentiellement composés de chlorure et de phosphate ou d'arséniate de plomb; mais, de plus, M. Kersten a découvert qu'il y en a des variétés qui contiennent du fluorure de calcium et de l'arséniate ou du phosphate de chaux; et l'on doit conclure de l'ensemble des analyses qui ont été faites et que nous rapportons dans le tableau ci-dessous, que ces deux espèces ont pour formule générale $(Pb\,Cl, CaF) + 3(Pb^3, Ca^3)(P^5, As^5)$. — M. Vernon a reconnu en outre que dans les variétés dont la poussière est jaune il y a toujours du chromate de plomb en quantité très notable (*voy.* n° 14); mais on ne sait pas quel rôle y joue ce sel. Constitution.

Le *chloro-phosphate* n'est pas rare, on le trouve même quelquefois en masses assez considérables pour qu'on puisse l'exploiter avec avantage : ses gisemens sont dans les roches primitives, comme à Chenelette, près de Beaujeu, ou dans Gisement.

Digitized by Google

le grès rouge, comme à Erlemback près de Spire, etc. — Il est tantôt incolore, tantôt jaune, jaune verdâtre ou même du plus beau vert d'herbe, et tantôt brun. M. Kersten n'a trouvé de fluorure de calcium que dans les variétés brunes. Il a l'éclat gras du diamant. Il cristallise en prisme hexaèdre régulier, dans lequel la hauteur est à l'apothème : : 66 : 37. — Il est tendre et aigre. — Sa p. s. est de 6,4 à 6,9. — Au chalumeau il se fond en un globule qui cristallise par refroidissement; avec l'acide borique et le fer il donne du plomb métallique et du phosphure de fer cassant. Sur le charbon, à la flamme intérieure, il ne se réduit pas et donne une perle d'un blanc nacré, qui présente de larges facettes cristallines; quand il est mélangé d'arséniate il répand des vapeurs arsenicales. — Il se dissout aisément dans l'acide nitrique, et il est décomposé par l'acide muriatique et par les carbonates alcalins. Lorsqu'il renferme du fluorure de calcium, si on le chauffe dans un creuset de platine avec de l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager des vapeurs qui corrodent le verre.

Caractères.

B. Le *chloro-arséniate* ressemble par tous les caractères au chloro-phosphate. Il est le plus souvent d'un jaune de cire. — Sa p. s. est d'environ 7,26. — Au chalumeau, sur le charbon, il se fond avec quelque difficulté, et il se réduit instantanément en un globule de plomb, avec dégagement de fumée arsenicale. Lorsqu'il contient du phosphate de plomb, celui-ci reste à l'état de sel et ne se réduit pas. A la flamme extérieure l'arséniate se fond facilement; il cristallise en se refroidissant.

Composition.

| | Hafgrund. (1) | Huelgoeth. (2) | Chenelette (3) | Schoppau. (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,771 | 0,823 | 0,794 | 0,823 | 0,815 |
| Acide muriatique.... | 0,015 | 0,020 | 0,016 | 0 020 | 0,020 |
| —— phosphorique.. | 0,190 | 0,157 | 0,164 | 0,157 | 0,142 |
| —— arsénique..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,023 |
| Oxide de fer..... | 0,001 | ..... | 0,018 | ..... | ..... |
| | 0,977 | 1,000 | 0,992 | 1,000 | 1,000 |

Digitized by Google

| | Freyberg. (6) | Mies. (7) | Mies. (8) | Bohème. (9) | Angleterre. (10) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,722 | 0,758 | 0,813 | 0,815 | 0,820 |
| Acide muriatique.... | 0,020 | 0,021 | 0,019 | 0,020 | 0,020 |
| Chaux..... | 0,065 | 0,037 | 0,004 | 0,003 | 0,003 |
| Acide phosph. et fluor. | 0,193 | 0,184 | 0,164 | 0,162 | 0,157 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| Chlorure de plomb... | 0,108 | 0,106 | 0,097 | 0,099 | 0,101 |
| Fluorure de calcium.. | 0,011 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| Phosphate de plomb.. | 0,770 | 0,817 | 0,892 | 0,892 | 0,891 |
| ——— de chaux.. | 0,111 | 0,075 | 0,009 | 0,008 | 0,007 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

| | (11) | Georgenstadt. (12) | (13) | Langbanshyttan. (14) | (15) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,760 | 0,756 | 0,718 | 0,530 | 0,803 |
| Acide muriatique.... | 0,027 | 0,019 | 0016 | 0,020 | 0,020 |
| Chaux et flux..... | ..... | ..... | ..... | 0,140 | ..... |
| Acide phosphorique.. | 0,130 | 0,013 | ..... | 0,082 | 0,154 |
| ——— arsénique..... | 0,070 | 0,212 | 0,244 | 0,228 | ..... |
| Chrômate de plomb.. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,012 |
| | 0,987 | 1,000 | 0,978 | 1,000 | 0,989 |
| Chlorure de plomb... | 0,139 | 0,098 | 0,083 | 0,103 | 0,103 |
| Phosphate de plomb.. | 0,575 | 0,074 | ..... | 0,155 | 0,874 |
| Arséniate de plomb.. | 0,273 | 0,828 | 0,895 | 0,601 | ..... |
| ——— de chaux... | ..... | ..... | ..... | 0,130 | ..... |
| Chrômate de plomb.. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,012 |
| | 0,987 | 1,000 | 0,978 | 0,989 | 0,989 |

(1) *Chloro-phosphate de Hafgrund.* (Klaproth.)

(2) *Chloro-phosphate de Huelgoeth* (Finistère) (M. Kersten); cristallisé en prismes hexagonaux allongés, de couleur brune. Sa p. s. est de 7,048. Il est souvent recouvert d'une croûte brune qui renferme du sous-phosphate de fer.

(3) *Chloro-phosphate de Chenelette*, près de Beaujeu



Digitized by Google

(Saône-et-Loire); d'un vert de pré ou d'un vert-olive, cristallin ou même cristallisé régulièrement, accompagné de carbonate de plomb de quarz et de sulfate de baryte. Le fer y est, au *minimum* d'oxidation, combiné avec de l'acide phosphorique, et c'est à ce mélange qu'est due la couleur verte. Il ne contient pas d'acide arsénique.

(4) *Chloro-phosphate de Schoppau.* (M. Wœhler.) Il est d'un beau vert.

(5) *Chloro-phosphate* cristallin incolore. (M. Wœhler.)

(6) *Chloro-phosphate de Sonnenwirbel*, près de Freyberg, *polysphœrite* (M. Kersten); en globules recouverts de très petits cristaux, à cassure rayonnée, divergente et fine, d'un brun de girofle plus ou moins clair. Sa p. s. est de 6,092.

(7) *Chloro-phosphate de Mies* en Bohème (M. Kersten); sous forme de petits globules un peu cristallins, à cassure conchoïde, d'un brun tirant au jaunâtre. Sa p. s. est de 6,444. Il se trouve dans un filon composé de quarz et de galène pauvre en argent qui traverse un schiste argileux.

(8) *Chloro-phosphate de Mies* en Bohème. (M. Kersten.) Variété cristallisée en prismes un peu transparens. Sa p. s. est de 6,982.

(9) *Chloro-phosphate de Bleystadt* en Bohème (M. Kersten); cristallisé en prismes allongés tout-à-fait transparens. Sa p. s. est de 7,009.

(10) *Chloro-phosphate d'Angleterre* (M. Kersten); en aiguilles fines transparentes et d'un brun foncé, adhérentes à du quarz et à de la galène.

(11) *Chloro-phosphate arsenical* d'une localité inconnue.

(12) *Chloro-arséniate de Georgenstadt.* (M. Wœhler.)

(13) *Chloro-arséniate* d'une localité inconnue. (M. Gregor.)

(14) *Chloro-arséniate de Langbanshyttan, hédiphan.* (M. Kersten); en masses fendillées, d'un blanc grisâtre, translucide, d'un éclat diamantin. — Il est isomorphe avec l'hépatite. — Au chalumeau il fond en un globule opaque

Digitized by Google

non polyédrique, et colore la flamme en blanc verdâtre, sans exhaler aucune odeur.

(15) *Chloro-phosphate chrómifère* (M. Vernon); de couleur jaune-orange. On en trouve une variété toute semblable dans le filon des Rosiers, et entre La Brousse et Bromont, près de Pontgibaut. Selon M. Fournet, ces deux variétés contiennent à la fois le chloro-phosphate et le chloro-arséniate. Toutes deux ont la poussière orange; mais le minerai des Rosiers est jaune, et celui de La Brousse est vert.

C. *Arséniure.* — L'*arséniure de plomb* n'a encore été trouvé que dans la mine de Clausthal au Hartz. — Il est d'un gris de plomb bleuâtre, à cassure grenue; sa p. s. est de 8,444. — Il contient, selon M. Duménil, Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Plomb..... ... | 629 | 930 |
| Arsenic..... | 225 | |
| Fer..... | 21 | |
| Soufre..... | 5 | |
| Cobalt..... | 9 | |
| Pyrite arsenicale.. | 41 | |

ce doit être par conséquent l'arséniure Pb As, qui renferme 0,267 d'arsenic et 0,733 de plomb.

ARTICLE IV. — *Minéraux carbonés.*

Les minéraux plombifères qui contiennent de l'acide carbonique sont le *carbonate*, le *sulfato-carbonate* et le *chloro-carbonate.*

A. Le *carbonate* ou *plomb blanc* est assez commun. Il accompagne fréquemment la galène, et il est souvent comme infiltré dans la masse de certains grès et dans les minerais de zinc. — Ordinairement il est blanc, transparent, et il a l'éclat diamantaire ou le reflet nacré. Sa réfraction est double et très forte. — Il cristallise en prismes tétraèdres ou en aiguilles; sa forme fondamentale est un prisme droit rhomboïdal de 117° et 63°, et dans lequel la hauteur est à la moitié de la petite diagonale :: 34 : 49. — Sa p. s. est de 6,72 à 7,24. — Quelquefois le plomb carbonaté est noir à la surface, et même dans toute sa masse; il doit cette cou- Gisement. Caractères.



Digitized by Google

leur tantôt à une matière bitumineuse, tantôt à du deutoxide de cuivre, et tantôt, et le plus souvent, à de la galène; et, suivant M. Fournet, à du sulfure d'argent. — Au chalumeau le carbonate de plomb décrépite, devient jaune en se changeant en protoxide, et se fond avec une grande facilité. — Cinq variétés ont donné, à l'analyse, les résultats suivans :

Composition.

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 0,820 | 0,803 | 0,660 | 0,785 | 0,209 |
| —— de zinc..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,337 |
| Acide carbonique.. | 0,160 | 0,164 | 0,130 | 0,180 | 0,243 |
| Argile..... | ..... | 0,028 | 0,153 | ..... | 0,010 |
| Oxide de fer..... | ..... | ..... | 0,023 | ..... | 0,174 |
| Eau..... ... | ..... | ..... | 0,022 | 0,020 | 0,027 |
| Charbon..... | ..... | ..... | ..... | 0,015 | ..... |
| | 0,980 | 0,995 | 0,988 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Minerai pur et transparent.* (Klaproth.)

(2) *Minerai compacte des environs de Vannes* (Morbihan); d'un blanc jaunâtre, à cassure terreuse. Sa p. s. est de 5,16.

(3) *Minerai compacte.* (M. John.)

(4) *Minerai noir.* (M. Lampadius.) Il paraît qu'il doit sa couleur à une matière bitumineuse.

(5) *Minerai zincifère de Montoulin* (Hérault); compacte, d'un jaune d'hydrate de fer, et parsemé de noyaux cristallins translucides de carbonate de plomb : c'est un mélange mécanique de carbonate de plomb, de carbonate de zinc et d'hydrate de fer. Cette association métallique se rencontre très fréquemment.

Calcaire.

M. Johnston a recueilli dans la mine de Vanlockhead en Angleterre une variété de carbonate de chaux qui est très remarquable, en ce qu'elle renferme en combinaison une proportion assez considérable de carbonate de plomb. Ce minéral est en masses lamelleuses blanches et opaques ou en cristaux rhomboïdiques tantôt isolés, tantôt grou-

Digitized by Google

pés : les faces des cristaux sont un peu courbes; mais on peut néanmoins s'assurer facilement que les angles sont à peu près les mêmes que ceux du spath calcaire. Sa p. s. est de 2,824. — Il est composé, selon M. Johnston, de : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Carbonate de chaux.. | 0,922 | 1,000 |
| Carbonate de plomb. | 0,078 | |
| Oxide de fer..... | trace. | |

Ainsi dans ce minéral l'oxide de plomb prend la forme qu'a la chaux dans le spath calcaire, tout comme la chaux prend dans l'aragonite la forme qu'a l'oxide de plomb dans le carbonate; d'où il suit que l'oxide de plomb est dimorphe ainsi que la chaux.

B. *Sulfato-carbonate.* — Le carbonate de plomb a été trouvé, par M. Brooke, combiné en deux proportions différentes avec le sulfate, dans les mines d'Alston-Moore en Angleterre. 1°. Le *sulfato-carbonate* est cristallisé en prismes obliques; il est translucide, et a l'éclat diamantaire. — Sa p. s. est de 6,80 à 7,00. — Il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbonate de plomb... | 0,469 | — | 1$^{at}$ |
| Sulfate de plomb..... | 0,531 | — | 1 |

2°. Le *sulfato-tricarbonate* est d'un vert de sève, cristallisé en rhomboïdes aigus, présentant dans le sens perpendiculaire à l'axe un clivage très net. Sa forme fondamentale est un octaèdre à triangles scalènes dont l'axe est incliné de 29° à la ligne perpendiculaire à la base. Les cristaux sont sujets à se grouper de la même manière que ceux de l'arragonite. — Ce minéral a deux axes de réfraction dont l'un coïncide avec l'axe du prisme. — Sa p. s. est de 6,266. — Il est composé, selon M. Brooke, de : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbonate de plomb... | 0,725 | — | 3$^{at}$ |
| Sulfate de plomb..... | 0,275 | — | 1 |

C. *Chloro-carbonate.* — Le *chloro-carbonate de plomb* a été trouvé, par M. Brooke, à Matloc en Angleterre. — Il est d'un blanc clair ou d'un jaune de paille, transparent, très éclatant, tendre, se laissant couper au couteau. Sa cassure est lamelleuse dans un sens et conchoïde dans Caractères.

Digitized by Google

les autres sens. Il cristallise en prisme droit carré dont la hauteur est aux côtés de la base à peu près : : 6 : 11. — Sa p. s. est de 6,065. — Au chalumeau il se fond en une boule transparente qui devient jaune pâle en se refroidissant. Avec l'oxide de cuivre dissous dans le sel de phosphore il offre la flamme bleue qui indique la présence du chlore. — Il est composé, selon M. Berzelius, de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorure de plomb.... | 0,485 | — | 1[at] |
| Carbonate de plomb... | 0,515 | — | 1 |

ARTICLE V. — *Minéraux à acides métalliques.*

A. *Chrômates.* — Il y a dans la nature deux composés d'oxide de plomb et d'acide chrômique, 1°. le *chrômate neutre;* 2°. le *sous-chrômate cuivreux.*

1°. Le *chrômate, plomb rouge,* vient presque uniquement des mines de Bérézof en Sibérie. — Pendant un certain temps il a été fort recherché, parce qu'on l'employait pour la peinture; mais depuis qu'on sait le produire artificiellement il a perdu toute sa valeur. — Ce minéral est d'un beau rouge-orange, éclatant, d'un éclat gras, transparent ou translucide; sa poussière est d'un jaune citron; sa cassure est lamelleuse. Il cristallise en prisme oblique rhomboïdal, dans lequel les angles sont de 93°,30′ et 86°,30′, et dans lequel la base est inclinée sur les faces de 99°,10′. — Sa p. s. est de 6,63. — Au chalumeau il décrépite et se fendille. Sur le charbon il fond et s'étend; la partie inférieure se réduit en exhalant des vapeurs de plomb. Il se dissout aisément dans le borax, qu'il colore en vert: le globule, exposé au dard intérieur, devient gris verdâtre. Il se dissout aisément aussi dans le sel de phosphore. Avec la soude il donne du plomb et une matière fondue que le charbon absorbe. Sur le platine il se fond en une masse jaune qui devient verte au feu de réduction. — Il est soluble dans l'acide nitrique, décomposé par l'acide muriatique et l'acide sulfurique concentré et bouillant, et par les carbonates alcalins en dissolution. — C'est le chrômate neutre anhydre $Pb\ Cr^3$.

Caractères.

Composition.

2°. Le *sous-chrômate cuivreux, vauquelinite*, vient aussi de Sibérie. — Il est de couleur verte, en cristaux aciculaires

Caractères.

Digitized by Google

qui paraissent être des prismes hexaèdres. — Sa p. s. est de 6,6 à 7,2. — Au chalumeau, sur le charbon, il fond avec production d'écume, et il se convertit en une boule d'un gris sombre ayant l'éclat métallique. Dans le borax il se fond avec effervescence visqueuse, et donne un verre vert qui au feu de réduction devient rouge ou noir. Avec la soude, sur le platine, il donne un verre jaune et opaque; sur le charbon il est absorbé, et par le lavage on obtient du plomb métallique. — M. Berzelius y a trouvé : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 0,6087 | 1,0000 |
| Deutoxide de cuivre. | 0,1080 | |
| Acide chrômique... | 0,2833 | |

c'est par conséquent le sous-chrômate double $2Pb\,Cr^2 + Cu\,Cr^2$.

B. *Vanadate.* — Le *vanadate de plomb* est extrêmement rare : il n'a encore été trouvé qu'à Zimapan au Mexique. M. Del Rio l'avait envoyé en Europe il y a trente ans, sous le nom d'*Erythronium*, en annonçant qu'il renfermait un métal nouveau, mais on avait cru que ce métal était identique avec le chrôme. M. Wœhler a prouvé que l'assertion de M. Del Rio était exacte, et que le minéral de Zimapan est un vanadate, et non pas un chrômate. — Ce minéral est composé, selon M. Wœhler, de : Gisement. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 0,6741 | 1,000 |
| Acide vanadique... | 0,2198 | |
| Chlorure de plomb. | 0,1061 | |

Il le considère comme formé de 1 atome d'oxi-chlorure $2Pb + Pb\,Cl$, et de 3 atomes de sous-vanadate $Pb^2V^3$.

Nous avons déjà décrit, page 34, deux minéraux découverts en Angleterre par M. Johnston, qui renferment une certaine quantité de vanadate de plomb; il n'en a pas été fait d'analyse précise.

C. *Tungstate.* — Le *tungstate de plomb* est d'une extrême rareté : on ne l'a encore trouvé que dans les mines d'étain de Zinwald en Bohème. — Il est cristallisé en octaèdre très aigu, à base carrée et modifiée. Sa forme principale est un prisme quadrangulaire facilement divisible Gisement. Caractères.

Digitized by Google

parallèlement à l'axe et dans un autre sens. M. Levy a reconnu qu'il est isomorphe avec le molybdate de plomb et avec le tungstate de chaux. — Il est blanchâtre et translucide. — Au chalumeau, sur le charbon, il se réduit en un globule métallique cristallin d'un gris sombre. Il se dissout dans le borax; à la flamme extérieure le verre est incolore; à la flamme intérieure il devient jaunâtre, et en se refroidissant gris et opaque; au moyen d'un feu soutenu le plomb se vaporise, et le globule devient transparent, et rouge sombre en se refroidissant. Avec le sel de phosphore il donne à la flamme extérieure un verre incolore, et à la flamme intérieure un verre d'un bleu vif et transparent, ou verdâtre et opaque si l'on emploie une forte proportion de tungstate. Avec la soude il donne beaucoup de plomb. — C'est le tungstate neutre $PbW^3$.

Composition.

Gisement.

D. *Molybdate, plomb jaune.* — Le *molybdate* existe en plusieurs lieux; mais les plus beaux échantillons viennent de Carinthie. — Il est d'un jaune de cire pâle, d'un éclat gras, translucide, tendre. — Il cristallise en octaèdre à base carrée, ou en lames carrées dérivant d'un prisme carré dans lequel la hauteur et les côtés sont à peu près dans le rapport de 32 à 41. — Sa p. s. est de 6,76. — Au chalumeau il décrépite. Sur le charbon il se réduit en plomb et molybdène ou en molybdure cassant et infusible. Il se dissout aisément dans le borax, et produit un verre transparent presque incolore. Il donne avec le sel de phosphore un verre vert, ou même noir et opaque si l'on emploie beaucoup de molybdate. Il se dissout dans la soude, et le plomb se réduit. — Il est soluble dans l'acide nitrique, décomposé par l'acide muriatique, par l'acide sulfurique et par les carbonates alcalins en dissolution. — Klaproth et Hatchett y ont trouvé :

Caractères.

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide de plomb.... | 0,6441 | — | 0,5840 |
| Acide molybdique... | 0,3425 | — | 0,3800 |
| Oxide de fer..... | ..... | — | 0,0308 |
| Quarz..... | ..... | — | 0,0028 |
| | 0,9866 | | 0,9976 |

C'est par conséquent le sel neutre $PbMo^3$.

Digitized by Google

M. Boussingault a trouvé dans le Paramo Ricco, près de Pamplona (Amérique du sud) un minerai de plomb-molybdate qui, d'après l'analyse qu'il en a faite, paraît constituer une espèce particulière. — Ce minerai se rencontre dans une syénite décomposée en petites concrétions d'un jaune tirant sur le vert. Sa p. s. est de 6,0. — Il est composé de : Autre espèce. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide de plomb. .... | 0,736 | Molybdate de plomb. | 0,567 |
| Acide molybdique.... | 0,100 | Carbonate de plomb.. | 0,175 |
| —— carbonique. ... | 0,029 | Chlorure de plomb... | 0,066 |
| —— muriatique..... | 0,013 | Phosphate de plomb . | 0,054 |
| —— phosphorique .. | 0,013 | Chrômate de plomb.. | 0,036 |
| —— chômique..... | 0,012 | Oxid. de plomb en excès | 0,007 |
| Oxide de fer..... | 0,017 | Gangue et fer, etc. . | 0,076 |
| Alumine..... | 0,022 | | 0,981 |
| Gangue..... | 0,037 | | |
| | 0,981 | | |

M. Boussingault suppose que le molybdate contenu dans ce minéral renferme trois fois autant d'oxide de plomb que le molybdate neutre précédent; mais on peut supposer aussi que c'est un oxi-chlorure combiné avec le molybdate neutre.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Les *produits d'arts* relatifs au *plomb*, et dont nous aurons à nous occuper, sont les suivans :

1°. Les *alquifoux*, c'est-à-dire les *sables plombifères* qui sont employés pour vernisser les poteries communes;

2°. Les *schlichs* ou *sables plombifères* destinés à être fondus,

3°. Les *plombs d'œuvre* et les *plombs marchands*,

3°. Les *mattes* ou *sulfures multiples*,

4°. Les *minerais sulfurés* et les *mattes grillées*,

6°. Les *scories de four à réverbère*; 1°. *silicatées*, 2°. *sulfatées*,

7°. Les *scories des fourneaux à manche*,

Digitized by Google

8°. Les *scories des fourneaux écossais*,

9°. Les *abstrichs* ou *litharges noires* et les *litharges ordinaires*,

10°. Les *fonds de coupelle*,

11°. Les *fumées de divers fourneaux*, c'est-à-dire les *matières qui se déposent dans les cheminées*,

12°. Le *minium*,

13°. La *céruse* ou *carbonate*,

14°. Le *sulfate*,

15°. Les *acétates*,

16°. Les *chrómates*,

17°. Et enfin, le *cristal* ou les *verres plombeux*.

1°. *Alquifoux*. — Voici la composition de sept variétés.

| | | Bleyberg. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Galène. . . . | 0,760 | 0,566 | 0,540 | 0,408 | 0,625 | 0,763 | 0,400 |
| Carbonate de plomb. . . | ..... | 0,190 | 0,238 | 0,298 | 0,214 | 0,075 | ..... |
| Pyrite de fer. | ..... | 0,008 | 0,008 | 0,016 | 0,012 | 0,015 | ..... |
| Blende. . . . | ..... | 0,012 | ..... | ..... | 0,014 | ..... | ..... |
| Sulfure de cuivre. . . . . | ..... | 0,002 | ..... | ..... | ..... | 0,008 | ..... |
| Sable, quarz, argile. . . . | 0,240 | 0,201 | 0,192 | 0,252 | 0,124 | 0,115 | 0,200 |
| Carbonate de chaux. . . . | ..... | 0,010 | 0,012 | 0,020 | 0,011 | 0,003 | ..... |
| Carbonate de manganèse. | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,400 |
| | 1,000 | 0,989 | 0,990 | 0,994 | 1,000 | 0,979 | 1,000 |

(1) *Alquifoux pris dans le commerce* et d'*origine inconnue*.

(2) (3) (4) (5) (6) *Alquifoux préparés sur les mines de Bleyberg*. (Grand-Duché du Rhin.) — (2) 1re sorte, — (3) 2e sorte, — (4) 3e sorte, pris dans l'établissement de M. Dabels; (5) variété désignée sous le nom de *erzvin-meinerz hagen*, (6) autre variété.

(7) *Alquifoux d'origine inconnue*, remarquable par la grande quantité de manganèse qu'il renferme.

Digitized by Google

2°. *Schlichs.* — La plupart des *schlichs* proviennent des minerais sulfurés ; il y en a cependant quelques-uns qui ne sont composés que de carbonate, phosphate et arséniate de plomb ; tels sont, par exemple, ceux qu'on traite dans l'usine de Katzenthal, près d'Erlembach (Bas-Rhin). Dans cet établissement, le gros schlich, *graupen*, provenant du *Sirtpaz*, et le schlich fin provenant du lavage aux tables à secousses, sont composés comme il suit :

| | Graupen. | | Schlichs. |
|---|---|---|---|
| Phosphate de plomb..... | 0,518 | — | 0,486 |
| Arséniate de plomb..... | 0,023 | — | 0,043 |
| Chlorure de plomb..... | 0,050 | — | 0,058 |
| Carbonate de plomb..... | 0,005 | — | 0,170 |
| Oxide de fer..... | 0,024 | — | 0,022 |
| Quarz et argile..... | 0,372 | — | 0,185 |
| Carbonate de chaux..... | ..... | — | 0,014 |
| | 0,992 | — | 0,978 |

Le schlich contient en outre environ 0,005 de galène. Fondu avec 2 p. de flux noir il donne 0,57 de plomb qui renferme un peu d'argent.

Voici la composition de différens schlichs sulfureux de Pezey, de Poulaouen et de Pontgibaud.

| | Pezey. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) |
| Galène. . . . . | 0,960 | 0,910 | 0,870 | 0,610 |
| Pyrite de fer. . . . . | 0,020 | 0,080 | 0,100 | 0,180 |
| Sulfate de baryte. . . . . | 0,020 | 0,010 | 0,030 | 0,210 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

| | Poulaouen. | Huelgoeth. | Pontgibaud. | |
|---|---|---|---|---|
| | (5) | (6) | (7) | (8) |
| Galène. . . . . | 0,941 | 0,712 | 0,500 | 0,300 |
| Pyrite de fer. . . . . | 0,037 | 0,143 | 0,210 | 0,309 |
| Blende. . . . . | 0,027 | 0,097 | 0,120 | 0,180 |
| Sulfate de baryte. . . . . | ..... | ..... | 0,150 | 0,174 |
| Quarz. . . . . | 0,015 | 0,050 | 0,020 | 0,037 |
| | 1,010 | 1,002 | 1,000 | 1,000 |

Digitized by Google

(1) (2) (3) (4) *Schlichs obtenus à Pezey* (Savoie) il y a trente ans. — (1) *Schlich* des caisses allemandes, — — (2) schlich des tables jumelles, — (3) schlam très fin des tables jumelles, — (4) dépôt de la caisse aux pyrites. Les sables qui donnent ces produits par le lavage contiennent 0,12 à 0,15 de galène. — Les sables perdus qui résultent du lavage en retiennent 0,05.

(5) *Schlich ordinaire de Poulaouen.* (Finistère.)

(6) *Schlich ordinaire de Huelgoeth.* (Même département.)

(7) (8) *Schlich riche et pauvre de Pontgibaud.* (Puy-de-Dôme.) La pyrite contient 0,02 à 0,03 d'arsenic. Elle est argentifère ainsi que la blende; c'est pourquoi on en laisse une aussi grande quantité dans les schlichs.

En 1828 les différens schlichs préparés sur les établissemens de Villefort (Lozère) contenaient les proportions suivantes de galène.

1°. Les *schlichs* provenant du lavage aux caisses allemandes, des sables d'abord concentrés aux tables à secousse . . . . . 0,576.

2°. Les *schlichs* provenant du lavage aux tables dormantes des sables plus fins que les précédens . . 0,572.

3°. Les *schlichs* dits *purs criblés* obtenus par le criblage et le tamisage . . . . . 0,454.

4°. Les schlichs provenant du lavage de la partie menue du criblage . . . . . 0,340.

5°. Les *schlams* pauvres qui se déposent dans le dernier bassin du réservoir . . . . . 0,047.

Les matières étrangères qui sont mélangées avec la galène se composent de quarz, de chaux carbonatée un peu magnésienne, de sulfate de baryte et d'une petite quantité de pyrite et de blende. On ne pousse pas le lavage plus loin parce que le minerai est riche en argent.

3°. *Plombs d'œuvre, plombs marchands.* — On appelle *plomb d'œuvre* le plomb immédiatement extrait du minerai, et qui n'a pas passé à la coupelle pour en séparer l'argent; et *plomb marchand* celui qui provient de la revivification de la litharge, et qu'on livre au commerce. Ce dernier contient toujours un peu d'ar-

Digitized by Google

gent, mais en trop petite quantité pour qu'il y ait de l'avantage à l'extraire. Outre le plomb marchand on obtient dans la plupart des usines une certaine quantité de plombs de qualité médiocre ou tout-à-fait mauvais, parce qu'ils sont alliés de divers métaux étrangers; on les emploie pour faire du plomb de chasse ou bien on les purifie par des opérations particulières; lorsqu'ils renferment beaucoup d'antimoine on peut s'en servir avec avantage pour préparer l'alliage des caractères d'imprimerie.

Composition.

| | Villefort. (1) | Pezey. (2) | Pezey. (3) | (4) | Katzenthal. (5) | Pontgibaud. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Plomb. . . . . | 0,956 | 0,990 | 0,930 | 0,780 | 0,911 | 0,989 |
| Antimoine . . . . . | 0,024 | 0,010 | 0,070 | 0,150 | ..... | 0,001 |
| Arsenic. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,067 | 0,010 |
| Cuivre. . . . . | trace. | trace. | trace. | 0,060 | 0,007 | ..... |
| Soufre. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,010 | 0,010 | trace. |
| | 0,980 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,995 | 1,000 |

| | Pontgibaud. (7) | Freyberg. (8) | Freyberg. (9) | Freyberg. (10) | Chine. (11) |
|---|---|---|---|---|---|
| Plomb. . . . . | 0,914 | 0,939 | 0,940 | 0,920 | 0,891 |
| Antimoine . . . . . | 0,082 | 0,004 | 0,004 | 0,015 | ..... |
| Arsenic . . . . . | 0,004 | 0,022 | 0,011 | 0,031 | ..... |
| Cuivre. . . . . | ..... | 0,010 | 0,011 | 0,015 | ..... |
| Argent. . . . . | ..... | 0,009 | 0,006 | 0,006 | ..... |
| Zinc. . . . . | ..... | 0,015 | 0,014 | 0,015 | 0,005 |
| Fer. . . . . | ..... | 0,003 | 0,004 | 0,004 | ..... |
| Etain . . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,104 |
| | 1,000 | 1,002 | 0,990 | 1,006 | 1,000 |

(1) *Plomb aigre de Villefort.*

(2) (3) *Plombs aigres de Pezey,* provenant de la réduction des abstrichs.

(4) *Plomb très aigre d'Allemagne.*

(5) *Plomb d'œuvre de Pontgibaud.* Il passe très bien à la coupellation. Son grain est noir et mat.

Digitized by Google

(6) *Plomb très aigre de Pontgibaud*, provenant de la réduction des abstrichs au fourneau écossais.

(7) *Plomb aigre de Katzenthal*, provenant de la réduction des abstrichs au fourneau à manche. Il se laisse assez bien laminer; mais il se brise quand on le plie; sa cassure est grenue, noire et matte.

(8) (9) (10) *Plombs des usines de Freyberg* (M. Lampadius), — (8) provenant des minerais, — (9) provenant des mattes, — (10) provenant du schlich des scories.

(11) *Plomb de la Chine*, provenant d'une feuille qui doublait une boîte à thé; très flexible et mou. L'acide muriatique concentré et bouillant l'attaque d'abord assez facilement; mais lorsqu'il s'en est dissous un peu plus du quart, l'action subséquente de l'acide devient très faible, sans doute parce que le plomb domine alors à la surface : celle-ci reste d'ailleurs unie et lisse comme avant l'action de l'acide.

Les plombs marchands de bonne qualité sont quelquefois tout-à-fait purs; mais il est rare qu'ils ne renferment pas une trace de cuivre et d'argent.

4°. *Mattes*. — Les *mattes plombeuses* sont le plus souvent des combinaisons de divers sulfures au *minimum* de sulfuration avec de la galène. Quelquefois ce sont des arsénio-sulfures : dans ce dernier cas, et lorsqu'elles sont peu sulfurées, on les nomme souvent *speiss*. Le plomb n'y est jamais à l'état de sous-sulfure.

| | Pezey. | | Villefort. | Poulaouen. | | Le Harts. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Plomb..... | 0,915 | 0,760 | 0,516 | 0,855 | 0,035 | 0,074 | 0,315 |
| Fer..... | 0,015 | 0,080 | 0,245 | 0,009 | 0,640 | 0,564 | 0,192 |
| Cuivre..... | ..... | ..... | 0,030 | 0,032 | 0,008 | 0,025 | 0,136 |
| Zinc..... | ..... | ..... | 0,010 | ..... | ..... | 0,005 | 0,032 |
| Antimoine... | ..... | ..... | 0,017 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Soufre..... | 0,050 | 0,120 | 0,166 | 0,104 | 0,316 | 0,268 | 0,178 |
| Matières terreuses..... | 0,020 | 0,040 | 0,006 | ..... | ..... | 0,022 | 0,004 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,990 | 1,000 | 0,999 | 0,958 | 0,957 |

Digitized by Google

| | Holzapel. | | Ems. | Pont-gibaut. | Untermuld près de Freyberg. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (8) | (9) | (10) | (11) | (12) | (13) | (14) |
| Plomb..... | 0,620 | 0,490 | 0,190 | 0,050 | 0,250 | 0,123 | 0,152 |
| Fer..... | 0,022 | 0,033 | 0,260 | 0,546 | 0,409 | 0,580 | 0,015 |
| Cuivre..... | 0,186 | 0,270 | 0,170 | ..... | 0,061 | 0,020 | 0,021 |
| Zinc..... | trace. | 0,023 | ..... | ..... | 0,071 | 0,030 | ..... |
| Antimoine.. | ..... | ..... | 0,105 | ..... | 0,010 | ..... | ..... |
| Bismuth.... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,187 |
| Cobalt..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,015 | ..... | 0,124 |
| Nickel..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,023 | ..... | 0,355 |
| Argent..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,002 | 0,001 | 0,001 |
| Arsenic..... | ..... | ..... | ..... | 0,168 | 0,054 | 0,020 | 0,103 |
| Soufre..... | 0,172 | 0,184 | 0,275 | 0,236 | 0,080 | 0,188 | 0,030 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,975 | 0,962 | 0,988 |

(1) (2) *Mattes obtenues à Pezey*, — (1) au fourneau écossais, — et (2) au fourneau à manche.

(3) *Matte obtenue à Villefort au fourneau à manche.*

(4) (5) *Mattes obtenues à Poulaouen.* Elles forment une couche mince sur le bain de plomb, et sont demi ductiles, — (4) au fourneau à réverbère, — (5) au fourneau à manche. La *matte* (4) ressemble à de la galène; traitée par l'acide muriatique elle donne lieu à un grand dégagement d'hydrogène sulfuré, et il y a un grand résidu de plomb métallique, qui paraît y être mélangé.

(6) (7) *Mattes provenant des usines du Hartz*, résultant — (6) de la fusion des minerais plombeux et argentifères, — et (7) de la fusion au fourneau à manche des mattes précédentes préalablement grillées.

(8) (9) *Mattes de l'usine d'Holzapel*, près de Francfort-sur-le-Mein, dans laquelle on traite une galène très mélangée de blende; obtenues, — (8) en fondant le minerai grillé au fourneau à manche, avec addition de fer métallique, — et (9) en fondant au même fourneau les mattes précédentes grillées. Quand on les traite par l'acide muriatique concentré il reste du sulfure de cuivre pur.

(10) *Matte de l'usine d'Ems* (Grand-Duché du Rhin), obtenue au fourneau à manche. Il est rare d'y trouver

Digitized by Google

autant de zinc; le plus souvent même il n'y en a pas du tout.

Les mattes qui se forment dans les fourneaux à manche ne contiennent de fer et de zinc que lorsqu'il y a plus de soufre qu'il n'en faut pour saturer tout le cuivre. Le sulfure de zinc se produit de préférence au sulfure de fer quand ce dernier métal n'est pas en grand excès, et quand la température des fourneaux n'est pas très élevée. — Le fer non sulfuré reste combiné avec la silice dans les scories.

(11) *Matte qu'on obtient à Pontgibaud* lorsqu'on fond au fourneau à manche les crasses qui proviennent de la revivification des abstrichs au fourneau écossais; c'est un arsénio-sulfure qui ressemble au protosulfure de fer ordinaire. Quand on la traite par l'acide muriatique tout le plomb et la portion de fer combinée avec le soufre se dissolvent, et il reste 0,32 d'arséniure de fer composé d'environ parties égales de fer et d'arsenic sans soufre ni plomb.

(12) (13) (14) *Mattes de l'usine d'Untermuld*, près de Freyberg. ( M. Lampadius. ) — (12) *Matte* ordinaire. — (13) *Matte* provenant de la fonte de minerais d'argent maigres. — (14) *Matte* dite *speiss*, qui forme une couche mince au-dessus du plomb d'œuvre.

5°. *Galène* et *mattes grillées*. — On grille les minerais et les mattes soit en tas sur des aires entourées de murs, soit dans des fours à réverbère. Les matières grillées se composent essentiellement d'oxide et de sulfate de plomb mêlés ou combinés avec divers oxides et sulfures. La proportion du sulfate de plomb est d'autant moindre qu'on chauffe plus fortement, et que les minerais contiennent plus de sulfures de fer et de zinc, parce que ces sulfures réagissent très énergiquement sur le sulfate et le décomposent. La présence de la silice contribue puissamment aussi à empêcher la production du sulfate lorsque la chaleur est suffisamment élevée pour qu'il puisse se former du silicate de plomb; et comme le but du grillage est d'opérer la désulfuration aussi complètement

Digitized by Google

que possible, il serait certainement avantageux de mélanger aux minerais une certaine proportion de quarz en poudre, qui pourrait être de un sixième à un cinquième environ. Cette addition n'aurait d'ailleurs aucun inconvénient, puisqu'il faut en définitive, et quelque procédé qu'on suive, fondre les crasses au fourneau à manche, et que les scories doivent être des silicates. L'addition d'une petite quantité de charbon serait propre aussi à diminuer la production du sulfate, soit en décomposant ce sel à mesure qu'il se forme, soit parce que l'oxigène en présence du charbon ne peut pas donner naissance à l'acide sulfurique. — Les analyses suivantes donnent la composition de minerais grillés plus ou moins purs.

Composition.

| | Pezey. | Holzapel. | | Pontgibaud. | | | Untermuld. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
| Ox. de plomb | 0,180 | 0,350 | 0,310 | 0,526 | 0,169 | 0,629 | 0,018 |
| Sulfate de plomb.... | 0,860 | 0,190 | 0,080 | 0,080 | 0,121 | ..... | 0,100 |
| Sulfure de plomb.... | 0,100 | 0,040 | 0,118 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Oxide de fer. | ..... | 0,060 | 0,090 | 0,130 | 0,213 | 0,049 | 0,780 |
| — de zinc . | ..... | 0,270 | 0,302 | 0,090 | 0,216 | 0,037 | 0,032 |
| — de mang. | ..... | 0,020 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| — d'antim . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,015 |
| — de cuivre | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,032 |
| Acide arsén.. | ..... | ..... | ..... | 0,004 | 0,010 | ..... | 0,017 |
| Sulfate de baryte..... | ..... | ..... | ..... | 0,140 | 0,198 | 0,007 | ..... |
| Silice..... | ..... | 0,070 | 0,100 | 0,030 | 0,062 | 0,239 | ..... |
| Chaux, etc.. | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,031 | ..... |
| | 1,140 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,989 | 0,992 | 0,994 |

(1) *Schlich grillé en tas à Pezey*. Les nombres donnés par l'analyse se rapportent à 1,000 de schlich cru, ce qui fait voir que l'augmentation de poids due à l'absorption de l'oxigène est de 0,14.

1 p. du même schlich grillé en petit donne :

| | | |
|---|---|---|
| Oxide de plomb... | 0,414 | 1,057 |
| Sulfate de plomb.. | 0,473 | |
| Sulfure de plomb.. | 0,170 | |



Digitized by Google

Le même schlich grillé en grand au four à réverbère pendant sept heures, et après avoir subi trois retournemens et avoir laissé écouler beaucoup de plomb, se change en une matière scoriforme qui est composée de :

| | |
|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,300 |
| Sulfure de plomb.... | 0,460 |
| Oxide de fer..... | 0,060 |
| Plomb métallique... | 0,170 |
| Silice ..... | 0,010 |
| | 1,000 |

En la soumettant à un coup de feu un peu fort l'oxide et le sulfure réagissent l'un sur l'autre, et il s'en sépare encore du plomb.

(2) (3) *Minerais de plomb très mélangé de blende, grillés* — (2) eu tas, et — (3) au four à réverbère. La matière (2) est en masses scoriformes, criblées de cavités, à cassure unie d'un blanc un peu gris ; on y voit çà et là quelques lamelles de galène ; la silice y est à l'état de combinaison. La matière (3) ressemble beaucoup à la précédente, mais elle est d'un gris plus foncé. On a compris dans les 0,118 de sulfure de plomb une quantité indéterminée de sulfures de zinc et de fer.

Pendant le grillage il s'attache aux ringards une matière scoriacée noire qui n'est autre chose que du minerai grillé chargé d'oxide de fer qu'il enlève aux outils; cette matière contient :

| | |
|---|---|
| Oxide de plomb..... | 0,520 |
| Sulfate de plomb.... | 0,044 |
| Oxide de fer..... | 0,160 |
| —— de zinc..... | 0,152 |
| Sulfure de plomb.... | 0,100 |
| Silice et alumine.... | 0,024 |
| | 1,000 |

(4) (5) *Minerais de Pontgibaud grillés au four à réverbère.* — (4) *Schlich* riche chauffé pendant dix heures, et jusqu'à commencement de ramollissement. — (5) *Schlich* pauvre qui reste pulvérulent. La silice se trouve en totalité à l'état de combinaison dans ces matières grillées.

Digitized by Google

En les brassant avec du charbon pendant deux heures il se manifeste une flamme de zinc considérable, et il se forme du plomb métallique qui reste imbibé dans la masse. Un échantillon exempt de plomb a été trouvé composé de :

| | |
|---|---|
| Oxide de plomb.... | 0,47 |
| —— de fer..... | 0,22 |
| —— de zinc..... | 0,08 |
| Sulfate de baryte... | 0,16 |
| Silice..... | 0,07 |
| | 1,00 |

(6) *Minerai de Pontgibaud mêlé de quarz, grillé en tas.* Il ne retient pas la plus petite trace de sulfure ni de sulfates.

(7) *Matte d'Untermuld provenant de la fusion des minerais d'argent maigres.* (M. Lampadius.) Elle contient 0,002 d'argent.

6°. *Scories de fours à réverbère.* — Les *scories de fours à réverbère* sont le plus souvent des silicates; mais dans quelques usines d'Angleterre on traite la galène par un procédé particulier duquel il résulte des scories qui sont essentiellement composées de sulfates, et par suite d'autres scories qui renferment une grande proportion de sulfures. Ce procédé consiste à griller au four à réverbère la galène pulvérisée, mais non lavée, et qui contient beaucoup de sulfate de baryte, et à la fondre immédiatement après, dans le même fourneau, avec un mélange de chaux fluatée et de chaux carbonatée. C'est la chaux fluatée qui sert de fondant à la masse considérable de sulfate qui se forme pendant l'opération. Les scories sulfatées étant en général très riches en plomb, on les refond au fourneau à manche, et il en résulte des scories très sulfureuses. Ce procédé est intéressant en ce qu'il présente un emploi remarquable de la chaux fluatée; mais il n'est pas évident qu'il soit réellement avantageux. Il est même vraisemblable qu'on trouverait du profit à séparer le sulfate de baryte de la galène par le la- Sulfatées.



Digitized by Google

vage, et à traiter ensuite celle-ci par les moyens ordinaires.

Les deux tableaux suivans donnent la composition de diverses scories silicatées et sulfatées.

Scories silicatées.

| | Pezey. (1) | Holzapel. (2) | Poulaouen. (3) | (4) | (5) | Birmingham. (6) | Erlembach. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice..... | 0,170 | 0,100 | 0,240 | 0,295 | 0,356 | 0,294 | 0,276 |
| Ox. de plomb | 0,130 | 0,389 | 0,265 | 0,025 | 0,004 | 0,156 | 0,110 |
| — de fer... | 0,535 | 0,056 | 0,140 | 0,645 | 0,420 | 0,134 | 0,262 |
| — de zinc.. | ..... | 0,305 | 0,270 | 0,010 | 0,208 | ..... | 0,034 |
| — de mang. | ..... | 0,020 | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,046 |
| Baryte..... | 0,115 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Chaux..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,284 | ..... |
| Alumine.... | ..... | ..... | ..... | 0,025 | 0,010 | 0,057 | 0,016 |
| Sulfure de plomb.... | 0,050 | 0,050 | 0,050 | ..... | ..... | 0,055 | 0,040 |
| Sulfate de plomb.... | ..... | 0,080 | 0,030 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Acide phosph | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,150 |
| Charbon mélangé..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,046 |
| | 1,000 | 1,000 | 0,995 | 1,000 | 0,998 | 0,980 | 0,980 |

(1) *Scories extraites du fourneau à réverbère de Pezey,* après seize heures de feu. Elles ressemblent à des scories de forge.

(2) *Scorie provenant du traitement au four à réverbère, de la galène blendeuse d'Holzapel,* près de Francfort-sur-le-Mein; d'un gris foncé mat, à cassure compacte, parsemée çà et là de particules de sulfure de plomb lamelleux. — La baryte contenue dans cette scorie vient du sulfate de baryte qui se trouve dans la gangue, et que l'action combinée des sulfures et de la silice décompose complètement.

(3) *Scories dites* crasses blanches, *provenant du traitement, au four à réverbère, de la galène mêlée de blende, à Poulaouen.* Elles sont bulleuses, à cassure unie et matte, d'un gris presque noir, et mêlées de beaucoup de lamelles de sulfure de plomb.

(4) *Scories dites* mattes oxidées, *qu'on obtient à Pou-*

Digitized by Google

*laouen* en traitant, au four à réverbère, les terres rouges argentifères du Huelgoeth avec des schlichs de galène. Ces scories sont compactes, à cassure unie ou un peu inégale, faiblement luisante, d'un noir métalloïde, et ressemblent à des scories de forge. Elles sont souvent mélangées de matte.

(5) *Scories dites* mattes oxidées, *qu'on obtient dans le même travail que les précédentes lorsque le minerai est zincifère.* Elles sont d'un gris foncé métalloïde, à cassure cristalline, et elles présentent à leur surface une multitude de cristaux prismatiques minces, allongés et très éclatans. Elles forment sur le bain de plomb une couche bien fondue de quelques centimètres d'épaisseur.

(6) *Scories provenant du traitement de diverses matières plombifères très sulfatées, au fourneau à réverbère, à Birmingham.*

(7) *Scories résultant de la fusion, au four à réverbère, des minerais phosphatés* et *arséniatés de Katzenthal*, près d'Erlembach. Elles ressemblent à des scories de forge, et elles sont mécaniquement mélangées de matte. Elles ont la propriété singulière de se prendre en masse cristalline dans l'avant-foyer. Il est fort difficile, à cause de cette circonstance, d'en extraire en grand le plomb qu'elles contiennent. Elles résistent à l'action des acides les plus forts.

| | Grassington. | Lea, près de Matlock. | | | | Scories sulfatées. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | |
| Sulfate de plomb. . . . . | ..... | 0,220 | 0,090 | 0,120 | 0,300 | |
| ——— de baryte. . . . . | 0,510 | 0,250 | 0,300 | 0,220 | 0,244 | |
| ——— de chaux . . . . . | 0,105 | 0,225 | 0,330 | 0,016 | 0,056 | |
| Fluate de chaux . . . . . | 0,015 | 0,160 | 0,136 | 0,072 | 0,085 | |
| Chaux un peu carbonatée. . | ..... | 0,080 | 0,088 | 0,160 | 0,147 | |
| Sulfure de plomb. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,176 | 0,020 | |
| Oxide de fer. . . . . | 0,030 | 0,045 | 0,020 | 0,154 | 0,056 | |
| ——— de zinc . . . . . | ..... | | 0,020 | 0,072 | 0,080 | |
| ——— de plomb. . . . . | 0,340 | ..... | ..... | ..... | ..... | |
| | 1,000 | 0,980 | 0,984 | 0,990 | 0,988 | |

Digitized by Google

(1) *Scories provenant du traitement des minerais de plomb composés de galène, carbonate de plomb, sulfate de baryte et carbonate de chaux, sans addition de spath fluor, à Grassington* (Angleterre). Elles sont d'un blanc pâle, poreuses, très tendres, et contiennent beaucoup de grenailles de plomb; elles n'ont été qu'agglomérées sans fusion. Essayées avec 2 p. de flux noir elles deviennent très fluides, et donnent 0,24 à 0,25 de plomb. Lorsqu'on mêle du spath fluor avec le minerai les scories entrent en pleine fusion.

(2) (3) (4) (5) *Scories provenant du traitement des minerais composés de galène, carbonate de plomb et sulfate de baryte, avec addition de spath fluor, à Lea*, près de Matloc en Derbyshire. — (2) (3) Scories bien fusibles qui s'écoulent du four à réverbère, et qui sont rejetées comme trop pauvres pour être refondues. Elles sont compactes, d'un gris très clair un peu jaunâtre, luisantes dans l'intérieur des bulles, à cassure grenue et matte. Elles contiennent çà et là quelques petites parcelles de matte. — (4) (5) Scories non fondues qui restent sur la sole à la fin du travail. Elles ne sont pas homogènes. La substance dominante est d'un gris clair et mat comme les scories fusibles; mais elle est sensiblement poreuse, et mélangée de parties blanches ternes qui paraissent être de la chaux, et de beaucoup de parties lamelleuses qui ont tous les caractères de la galène. Ces scories sont un peu magnétiques. Elles fondent très bien avec 2 p. de flux noir, et produisent 0,20 à 0,21 de plomb. On les repasse au fourneau à manche avec un mélange de divers minerais pauvres, et il en résulte de nouvelles scories qu'on rejette. Ces dernières, qui sont très sulfureuses, ont assez de fluidité pour qu'elles puissent facilement s'écouler du fourneau. Elles sont compactes, d'un noir-brun, à cassure grenue et matte; les acides forts les attaquent avec grand dégagement d'hydrogène sulfuré. Elles fondent bien avec 2 p. de flux noir, mais sans donner la plus petite trace de plomb. On y a trouvé :

Scories sulfureuses.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Fluate de chaux... | 0,135 |
| Silice..... | 0,130 |
| Baryte..... | 0,300 |
| Chaux..... | 0,185 |
| Protoxide de fer... | 0,145 |
| Oxide de zinc..... | 0,025 |
| —— de plomb... | 0,010 |
| Alumine..... | 0,020 |
| Soufre..... | 0,070 |
| | 1,020 |

Ces produits immédiats ne sont pas ceux qui existent dans la scorie : une partie de chaque terre et de chaque métal s'y trouve non à l'état d'oxide, mais à l'état de sulfure; en sorte que la combinaison doit être formée de sulfures, de fluorures et de silicates. N'ayant aucune donnée qui puisse guider dans le partage qu'il y aurait à faire de l'oxigène et du soufre entre les divers métaux, nous nous bornerons à indiquer que les 0,300 de baryte équivalent à 0,331 de sulfure de barium contenant 0,063 de soufre, et que les 0,145 de protoxide de fer équivalent à 0,183 de protosulfure qui contiennent 0,068 de soufre; d'où il suit que soit le barium, soit le fer, est à peu près suffisant pour saturer tout le soufre qui entre dans la composition de la scorie.

7°. *Scories des fourneaux à manche.*

| | Pexey. | Poulaouen. | | Le Hartz. | | Sala. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Silice. . . . . | 0,488 | 0,352 | 0,348 | 0,400 | 0,363 | 0,394 |
| Oxide de plomb. . . | 0,093 | 0,268 | 0,066 | 0,348 | ..... | ..... |
| Protoxide de fer. . . | 0,100 | 0,194 | 0,344 | 0,056 | 0,454 | 0,172 |
| Oxide de zinc. . . . | ..... | 0,052 | 0,005 | ..... | ..... | ..... |
| —— de cuivre. . . | ..... | ..... | ..... | 0,016 | ..... | ..... |
| —— de manganèse. | ..... | 0,006 | 0,006 | 0,030 | ..... | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,153 | 0,044 | 0,070 | 0,010 | ..... | 0,172 |
| Magnésie . . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,009 | 0,112 | 0,191 |
| Alumine. . . . . | 0,140 | 0,046 | 0,048 | 0,129 | 0,039 | 0,062 |
| Protosulfure de fer. | ..... | 0,022 | 0,090 | ..... | 0,020 | ..... |
| | 0,974 | 0,984 | 0,977 | 0,998 | 0,988 | 0,991 |

Digitized by Google

| | Alston-moore. (7) | Ems. (8) | Holzapel. (9) | Pontgibaud (10) | Pontgibaud (11) | Villefort (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,285 | 0,232 | 0,250 | 0,275 | 0,387 | 0,405 |
| Oxide de plomb. . . | 0,030 | 0,020 | 0,020 | 0,186 | 0,074 | 0,088 |
| Protoxide de fer. . . | 0,250 | 0,348 | 0,245 | 0,320 | 0,284 | 0,270 |
| Oxide de zinc. . . . | 0,106 | 0.068 | 0,290 | ..... | ..... | ..... |
| —— de cuivre. . . | ..... | 0,024 | 0,010 | ..... | ..... | ..... |
| —— de manganèse. | ..... | 0,070 | 0,080 | ..... | 0,024 | ..... |
| Baryte. . . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,076 |
| Chaux. . . . . | 0,240 | 0,066 | 0,042 | 0,130 | 0,128 | 0,117 |
| Magnésie . . . . . | . . . . | 0,006 | 0,010 | ..... | 0,006 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,070 | 0,034 | 0,013 | 0,076 | 0,087 | 0,038 |
| Protosulfure de fer. | ..... | 0,120 | 0,040 | ..... | ..... | ..... |
| | 0,981 | 0,988 | 1,000 | 0,987 | 0,990 | 0,994 |

| | Untermuld. (13) | Untermuld. (14) | Halbruck. (15) | Pontgibaud. (16) | Katzenthal. (17) |
|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,307 | 0,285 | 0,513 | 0,200 | 0,298 |
| Oxide de plomb. . . | 0,063 | 0,041 | 0,011 | trace. | trace. |
| Protoxide de fer. . . | 0,450 | 0,461 | 0,072 | 0,379 | 0,594 |
| Oxide de zinc. . . . | 0,040 | 0,031 | ..... | ..... | ..... |
| —— de manganèse. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,036 |
| Baryte. . . . . | 0,010 | 0,010 | 0,152 | 0,175 | ..... |
| Chaux. . . . . | 0,053 | 0,083 | 0,047 | 0,044 | ..... |
| Alumine. . . . . | 0,037 | 0,054 | 0,024 | 0,100 | 0,014 |
| Fluate de chaux. . . | ..... | ..... | 0,080 | trace. | ..... |
| Acide phosphorique. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,008 |
| Protosulfure de fer. | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,048 |
| Sulfure de zinc. . . | ..... | ..... | ..... | 0,102 | ..... |
| Acide sulfurique. . . | 0,010 | 0,025 | 0,065 | ..... | ..... |
| | 0,970 | 0,990 | 0,964 | 1,000 | 0,998 |

(1) *Scories résultant de la fusion de la galène grillée à Pezey;* vitreuses et vertes. Elles ne sont pas complètement attaquables par les acides.

(2) (3) *Scories résultant de la fusion des* crasses blanches *à Poulaouen,* — (2) riches, et qu'on repasse, — (3) pauvres et rejetées. Ces deux scories sont vitreuses et noires, et complètement attaquables par les acides, avec dégage-d'hydrogène sulfuré.

(4) *Scories résultant de la fusion de toutes les matières*

*plombeuses oxidées qui proviennent de la liquation, au Hartz.* (M. Karsten.)

(5) *Scories résultant de la fusion des minerais plombeux, cuivreux, argentifères, grillés au Hartz.*

(6) *Scories provenant de la fusion d'un minerai composé de galène, de blende, de pyrites, de chaux carbonatée, de serpentine, de mica,* etc., *avec addition de mattes grillées et de scories d'opérations précédentes, à Sala* en Suède. (M. Bredberg.) Ces scories sont compactes, d'un gris passant au noir, translucides sur les bords. Elles rongent les parois des fourneaux qui sont construits en pierres quarzeuses.

(7) *Scories obtenues dans les usines d'Alstonmoore* en Angleterre; compactes, d'un noir métalloïde, à grains cristallins brillans, très magnétiques, facilement attaquables par les acides.

(8) *Scories provenant de la fusion des minerais de plomb cuivreux zincifères, grillés à Ems* (Grand-Duché du Rhin); compactes, noires, très facilement attaquables par les acides. Elles sont accompagnées de mattes très cuivreuses.

(9) *Scories provenant de la fusion d'un minerai très mélangé de blende, grillé à Holzapel,* près de Francfort-sur-le-Mein; semblables aux précédentes, et accompagnées de mattes plombo-cuivreuses. Elles sont chargées d'une quantité considérable d'oxide de zinc, parce que le cuivre prend tout le soufre, et que la température des fourneaux n'étant pas très élevée, le fer ne se trouve pas en proportion suffisante pour saturer la silice. On voit d'ailleurs qu'elles ne peuvent provenir que d'un bon travail puisqu'elles ne contiennent que très peu de plomb, et qu'elles sont à peine mélangées de matte.

(10) *Scories obtenues à Pontgibaud,* en fondant le minerai grillé avec addition de fer métallique et de scories calcaires. Elles ne sont pas accompagnées de mattes; mais il se forme en même temps beaucoup de sulfure de zinc qui s'amasse autour de la tuyère, et reste en partie disséminé dans les scories, sans d'ailleurs nuire au

Digitized by Google

succès du travail. Ces scories sont compactes, d'un noir grisâtre, opaques, à cassure unie ou raboteuse et à grains un peu cristallins.—Lorsqu'on les traite par l'acide muriatique il ne se dégage presque pas d'hydrogène sulfuré, et le résidu est un mélange de silice gélatineuse et de sulfure de zinc couleur café et un peu ferrugineux. — Dans les creusets des fourneaux la blende s'accumule en grande proportion dans les scories et leur fait perdre leur fluidité ; elle donne alors naissance à ce qu'on appelle des *bonnets*. On a trouvé dans un de ces bonnets 0,24 de ce sulfure.

(11) *Scories obtenues à Pontgibaud en fondant des fonds de coupelle avec un mélange de scories de forge.* Elles sont d'un noir grisâtre, et très dures.

(12) *Scories provenant de la fusion du minerai grillé à Villefort* (Lozère).

(13) (14) *Scories de l'usine d'Untermuld*, près de Freyberg (M. Lampadius), — (13) résultant de la fusion au charbon de bois, — (14) résultant de la fusion au coke.

(15) *Anciennes scories provenant d'Halsbruck*, près de Freyberg, provenant de la fusion d'un mélange de galène et de minerais d'argent maigres qui contenaient beaucoup de sulfate de baryte. On les emploie maintenant comme fondant avec la matte de plomb. (M. Lampadius.)

(16) *Scories résultant de la fusion des crasses qui proviennent de la réduction des abstrichs au fourneau écossais, à Pontgibaud.* Elles sont accompagnées de mattes arsénio-sulfurées.

(17) *Scories provenant de la fusion des minerais phosphatés et arséniatés de Katzenthal*, près d'Erlembach. On les désigne sous le nom de *patzen*. Elles ressemblent à des scories de forge : leur grain est très cristallin ; elles contiennent souvent une proportion plus forte d'acide phosphorique. — Le plomb qui coule en même temps est très arsenical.

8°. *Scories des fourneaux écossais.* — Comme la température est très peu élevée dans les fournaux écossais, et que d'ailleurs les matières à fondre n'y séjournent que très

Digitized by Google

peu de temps, les scories qui sortent de ces fourneaux sont toujours très riches en plomb, et il est nécessaire de les repasser au fourneau à manche pour les appauvrir. Deux scories obtenues à Pontgibaud, — (1) en fondant les litharges, — et (2) en fondant les abstrichs, ont été trouvées composées comme il suit :

| | (1) | | (2) |
|---|---|---|---|
| Silice..... | 0,220 | — | 0,387 |
| Oxide de plomb.. | 0,356 | — | 0,160 |
| —— de fer..... | 0,042 | — | 0,237 |
| Chaux..... | 0,302 | — | 0,090 |
| Magnésie..... | 0,010 | — | 0,010 |
| Alumine..... | 0,052 | — | 0,116 |
| | 0,982 | | 1,000 |

*Action chimique des gangues dans le traitement métallurgique des minerais de plomb.* — L'ensemble des analyses que nous venons de rapporter donne toutes facilités pour reconnaître quelle sorte d'action chimique exerce dans le traitement métallurgique des minerais de plomb, chacune des gangues qui accompagnent le plus ordinairement ces minerais ; savoir, le quarz, le sulfate de baryte, la pyrite et la blende. Nous croyons utile de nous arrêter un instant sur ce sujet, en nous occupant successivement de ces différentes gangues.

Lorsque le grillage de la galène se fait à une température très basse, le quarz est inerte et n'entre pas en combinaison avec les oxides qui se forment ; mais quand, ainsi que cela a presque toujours lieu, la chaleur s'élève vers la fin de l'opération au point de ramollir la matière grillée ou même de la faire entrer en fusion pâteuse, il se produit des silicates, et le quarz est complètement désagrégé. La tendance qu'a cette substance à se combiner avec les bases, et surtout avec les bases fortes, fait qu'elle décompose en totalité ou en partie le sulfate de plomb, qui est un des résultats inévitables du grillage (2) (3) (4) (5) (6), page 721, et même le sulfate de baryte, quand le premier ne se trouve plus qu'en petite quantité. La silice se comporte donc, dans le grillage et dans le travail Quarz.

Digitized by Google

du four à réverbère, comme principe désulfurant, et elle agit d'autant plus puissamment que l'acide sulfurique qu'elle met en liberté ne pouvant exister à l'état isolé, se décompose, au moment où il prend naissance, en acide sulfureux et en gaz oxigène, et agit comme oxidant très énergique sur les sulfures qui n'ont pas été atteints par le grillage. L'action décomposante de la silice sur les sulfates est d'autant plus grande que la température est plus élevée; cette action est au contraire atténuée par la présence de bases libres suffisamment énergiques. Au four à réverbère, pendant le grillage, le sulfate de baryte reste intact; mais il n'en existe plus dans les scories qui ont subi un feu violent, et desquelles la plus grande partie du plomb a été séparée (1), page 724. Le sulfate de plomb est en moindre proportion par rapport à l'oxide de plomb dans les minerais grillés et chauffés fortement au four à réverbère de Pontgibaud (4) (5), page 721, que dans le schlich grillé en tas à Holzapel (2). Lorsqu'on fait une coupellation directe de galène en petit avec addition de 0,10 à 0,12 de quarz en poudre, il ne se produit que 0,15 à 0,18 de sulfate de plomb, tandis qu'avec la galène pure il s'en forme le double. En grand on pourrait, à l'aide du quarz, éviter à peu près complètement la production de ce sel. Le minerai de Pontgibaud mêlé de quarz grillé en tas (6) ne renferme pas de trace de sulfate. La silice, lorsqu'elle n'est pas en excès, ne chasse du sulfate de plomb qu'une certaine portion de son acide, et le change seulement en sous-sel plus ou moins basique, qui reste combiné avec le sous-silicate formé, et qui peut même se fondre en une masse homogène ave ce sous-silicate; seulement le sulfate conserve d'autant moins d'acide que la température à laquelle on soumet la matière est plus élevée.

Lorsqu'un minerai est très riche, on parvient aisément, et d'une manière aussi simple qu'avantageuse, à décomposer le sulfate de plomb qui se forme inévitablement dans le grillage, en faisant réagir la galène sur ce sel à la faveur d'une augmentation momentanée de température, ainsi que cela se pratique dans la méthode de Conflans; mais

Digitized by Google

quand le minerai est très mélangé de gangues sulfureuses, cette méthode présente quelques difficultés : premièrement, si l'on donne trop tôt le coup de feu propre à faire naître les réactions, la matière se fond ou s'agglutine en une masse composée de sulfures et d'oxi-sulfures imbibés de plomb en grenailles; masse qui, à cause de son état d'agglomération, ne se grille plus qu'avec une extrême lenteur; en second lieu, si au contraire on donne le coup de feu trop tard, il peut arriver que les sulfures ne se trouvent plus en quantité suffisante pour effectuer la décomposition du sulfate; enfin les oxides qui sont le résultat du grillage, ayant tendance à se combiner avec les sulfures d'une part, et d'une autre part avec les sulfates, font obstacle à la réaction réciproque de ces substances; on ne peut donc réussir qu'en graduant la chaleur convenablement, et saisissant le moment propice pour chauffer jusqu'à ramollissement. Mais on atteint plus sûrement son but en grillant aussi complètement que possible à une température modérée, et chauffant plus fortement ensuite, après avoir mêlé la matière avec du menu charbon tel qu'on le ramasse sur l'aire des halles : si l'on a soin de n'employer ce combustible qu'à petites doses, il décompose l'acide sulfurique, avec formation d'acide sulfureux et d'acide carbonique, sans réduire les oxides, et à plus forte raison sans donner naissance à des sulfures; si d'ailleurs on en introduisait une proportion surabondante pour décomposer l'acide sulfurique, sans pourtant en mettre un grand excès, une partie des oxides se réduirait; mais il ne se formerait à la vérité pas de sulfures. M. Fournet a essayé ce procédé, mais principalement dans le but de se débarrasser du zinc : il n'a pas réussi complètement sous ce dernier rapport. On conçoit en effet qu'il aurait fallu pour cela chauffer très fortement et employer une proportion considérable de charbon; mais il s'est ainsi débarrassé complètement du sulfure de plomb. Si, après avoir grillé le minerai sans le ramollir, on le mêlait avec du sable en poudre ou même avec un schlich très quarzeux, au lieu de charbon, on parviendrait également à décomposer sinon la totalité, du

Digitized by Google

moins la plus grande partie du sulfate de plomb. Comme d'ailleurs la présence du quarz est nécessaire pour fondre au fourneau à manche les matières qui sortent du four à réverbère, il y aurait très probablement de l'avantage à employer ce moyen de désulfatisation pour des minerais très mélangés de gangues.

La silice est l'élément électro-négatif de toutes les scories de fourneaux à manche; c'est elle qui dissout toutes les bases (fer, zinc, chaux, baryte, etc.) avec lesquelles l'oxide de plomb peut être mêlé, et qui par suite permet à ce dernier, plus réductible que les autres, de se transformer en métal. Mais néanmoins, comme elle a beaucoup d'affinité pour cet oxide, il faut remplir de certaines conditions pour que les scories ne retiennent pas de plomb, et pour que celui-ci se réduise seul. Ces conditions se rapportent principalement au degré de chaleur des fourneaux et à l'état de saturation des silicates; dans tous les cas, les scories doivent êtres assez liquides pour qu'elles s'écoulent facilement et pour que le métal n'y reste pas disséminé en grenailles. Il y a évidemment économie à chauffer le moins possible, et cela procure en outre l'avantage d'atténuer la perte par volatilisation; perte qui est inévitable, et qui peut être fort grande lorsque le grillage a été mal fait ou lorsque la gangue est trop zincifère. Quand rien ne s'y oppose, on doit donc opérer à basse température; mais alors l'oxide de plomb en présence des scories devient moins réductible que lorsqu'on chauffe fortement. Pour obvier à cet inconvénient, on doit composer les lits de fusion de telle sorte qu'il y ait une grande proportion de matières basiques propres à neutraliser l'action de la silice sur l'oxide de plomb, et ces matières basiques doivent être très fondantes. Parmi celles dont le métallurgiste peut disposer, les plus énergiques sont la baryte et l'oxide de fer. Il y a cependant un terme de saturation qu'on ne peut pas dépasser sans de grands inconvéniens, parce que quand les scories sont trop basiques elles deviennent ce qu'on appelle *chaudes*, c'est-à-dire qu'ayant grande tendance à dissoudre les matières siliceuses, elles corrodent les parois des fourneaux et

Digitized by Google

les détruisent très rapidement. On voit par le tableau, page 727, que les bonnes scories ne contiennent que 0,20 à 0,30 de silice. Lorsque la proportion de cette substance dépasse 0,30, les scories retiennent une proportion plus ou moins considérable de plomb (1) (2) (4) (11) (12). Si les circonstances ne permettent pas de les rendre plus basiques, le seul moyen de les appauvrir consiste à les fondre dans des fourneaux élevés et sous l'influence d'une très forte chaleur.

Des scories bien fusibles peuvent contenir en mélange mécanique une proportion considérable de matières infusibles sans perdre leur fluidité (16).

A la chaleur blanche le *sulfate de baryte* est décomposé par le fer, le zinc, et par tous les métaux plus oxidables que le cuivre, ainsi que par les sulfures de ces métaux, avec formation d'oxi-sulfures, c'est-à-dire de composés qui renferment à la fois de la baryte, du sulfure de barium, de l'oxide et du sulfure du métal décomposant. Mais dans l'acte du grillage tel qu'il se pratique en grand cette réaction n'a pas lieu, puisqu'on retrouve la totalité du sulfate de baryte dans la matière grillée (26) (27). Dans le traitement par la méthode de Conflans, la décomposition du sulfate de baryte par les sulfures s'effectuerait probablement à la fin du travail, au moment où l'on donne le coup de feu pour faire ressuer les dernières scories, dites *crasses blanches*, s'il ne se trouvait pas de silice dans le mélange; mais le quarz que renferment toujours les schlichs s'accumulant dans les résidus, et les matériaux argileux qui entrent dans la construction des fourneaux se détériorant très rapidement, il arrive que les crasses blanches contiennent presque autant de silice que les scories de fourneaux à manche (2) (8), et c'est alors cette substance qui opère la décomposition du sulfate de baryte; dès lors ce sel devient oxidant, et par suite désulfurant par l'acide sulfurique qu'il abandonne; il est même probable que les sulfures, par leur affinité pour l'oxigène, secondent l'action décomposante de la silice. Quoi qu'il en soit, il ne reste pas de sulfate de baryte dans les crasses blanches (1), page 724.

Sulfate de baryte.

Digitized by Google

La baryte est une base très forte et un fondant puissant; dans les fourneaux à manche elle donne de la fluidité aux scories, et elle a pour effet de les appauvrir en mettant l'oxide de plomb à nu et en facilitant sa réduction par le charbon (12) (15) (16), page 728. Sous ce double point de vue, la présence du sulfate de baryte est donc très utile; mais malheureusement ce sel en présence du charbon et des oxides métalliques donne naissance à une certaine quantité de sulfures et augmente par conséquent la proportion des mattes. Néanmoins comme il contient peu de soufre et beaucoup de baryte, il est plutôt utile que nuisible quand il n'est pas en excès, et ce qui se passe à Pontgibaud prouve que, lorsque les grillages sont faits avec soin, un minerai surchargé de sulfate de baryte peut ne donner qu'une très petite quantité de mattes au fourneau à manche.

Pyrite. La *pyrite* se grille très aisément, et commence à brûler à une température très peu élevée; comme elle contient beaucoup de soufre, il se développe promptement beaucoup de chaleur, et la combustion se propage et s'entretient d'elle-même dès qu'elle a été mise en activité. Si l'on fait en sorte que le grillage ait lieu lentement à la chaleur la plus faible possible, il se forme beaucoup de sulfate; mais si au contraire on active l'opération et qu'on chauffe un peu fortement vers la fin, on obtient de l'oxide de fer à peu près pur, le sulfure et le sulfate se décomposant réciproquement, et celui-ci pouvant d'ailleurs être décomposé par la chaleur seule. La pyrite, lorsqu'elle est mêlée avec la galène, se comporte dans le grillage comme si elle était pure; elle contribue à la formation du sulfate de plomb, par l'acide sulfurique auquel elle donne naissance, et aussi probablement en atténuant l'action décomposante de la silice sur ce sel (4) (5), page 721. L'oxide de fer, qui est le produit du grillage de la pyrite et qui est maintenu à l'état de protoxide par le contact des sulfures, etc., est loin d'être nuisible. Comme il a des affinités très fortes, et qu'il est très fondant, il s'emdare de la silice, avec laquelle il forme des scories bien

Digitized by Google

coulantes, et si l'on conduit le travail d'une manière convenable, on peut, par le seul traitement au four à réverbère, extraire tout le plomb d'un minerai pyriteux ou ferrugineux. On a un exemple de ce traitement à Poulaouen (4) (5), p. 724.

Au fourneau à manche, lorsque le minerai est bien grillé, la pyrite, transformée en oxide, se comporte comme au four à réverbère; elle est très fondante et facilite la réduction du plomb, qu'elle peut rendre à peu près complète (5) (8) (9) (16) (17), page 727. Cependant un excès d'oxide de fer a, comme on l'a déjà dit, l'inconvénient de rendre les scories trop *chaudes*, et en outre de donner lieu à la formation de *loups* ou de masses de fer réduit qui s'amassent dans les angles des fourneaux et finissent par les engorger. Quand le minerai n'est qu'imparfaitement grillé il se forme des mattes dans lesquelles tout le soufre se concentre. S'il y a peu de fer ces mattes sont plombeuses et doivent subir un nouveau traitement analogue à celui qu'on applique à la galène; si le fer est en grande proportion il se partage entre la silice et le soufre; les mattes sont alors plombo-ferreuses, tableau, page 718; et si la chaleur est suffisamment forte on peut même obtenir des mattes assez pauvres pour qu'il n'y ait pas lieu à les retraiter. Dans tous les cas le cuivre, s'il s'en trouve dans le minerai, passe tout entier dans les mattes.

Quand les pyrites qui accompagnent les minerais de plomb sont arsenicales, comme à Pontgibaud, une portion de l'arsenic se sublime dans les traitemens successifs qu'éprouvent ces minerais; mais dans le grillage il se forme toujours une certaine quantité d'arséniates, en général assez considérable, qui peuvent passer dans les *crasses blanches*, mais qui se changent en *arséniures* au fourneau à manche. Si l'arsenic n'est qu'en petite quantité, et s'il n'y a pas formation de mattes, il se combine avec le plomb (5), page 717; s'il est en proportion très considérable il se partage entre le plomb et le fer, comme dans le traitement des abstrichs à Pontgibaud (11), page 719. L'arsenic, même en très petite quantité, altère beaucoup la qualité du plomb et le rend aigre; mais on s'en débarrasse tout aussi aisé-



Digitized by Google

ment que de l'antimoine par le moyen de l'affinage, qui le fait passer dans les abstrichs (7) (8) (9), page 743. Il y aurait même un autre mode de purification qui pourrait être préférable à celui-ci, en ce qu'il occasionerait un déchet moindre et qu'il diminuerait la production des plombs aigres qu'on est embarrassé de placer dans le commerce. Ce mode consisterait à employer l'action du fer métallique, qui décompose aussi complètement l'arséniure de plomb que le sulfure, et, comme on sait, sans qu'on ait à craindre qu'un excès de fer puisse rester en combinaison avec le plomb. Mais après ce traitement il faudrait encore avoir recours à l'affinage, car le fer n'enlève pas l'antimoine au plomb, ou du moins il ne le lui enlève qu'en partie en donnant naissance à un composé triple dont on ne peut pas séparer de plomb pur.

Blende. La *blende* se comporte, dans le grillage, à peu près comme la pyrite, mais l'oxide de zinc qui en résulte ne joue pas à beaucoup près le même rôle que l'oxide de fer. Ces oxides sont à la vérité très facilement réductibles l'un et l'autre, et les métaux qu'ils contiennent ont grande tendance à se combiner avec le soufre; mais le premier oxide a des affinités beaucoup moins fortes que le second, et n'est pas du tout fondant, et le zinc est très volatil, tandis que le fer est absolument fixe. De là des différences considérables dans les effets produits par la blende et par la pyrite. Les silicates de zinc étant infusibles et diminuant beaucoup la fusibilité des composés dont ils font partie, il en résulte que les *crasses blanches* qui proviennent du traitement au four à réverbère des minerais très blendeux retiennent une quantité de plomb beaucoup plus grande que celles qui sont produites par les minerais pyriteux (2)(3), page 724. Néanmoins ce qui se passe à Poulaouen, dans le procédé viennois, prouve que quand il y a avec l'oxide de zinc une proportion suffisante d'oxide de fer, les scories peuvent acquérir le degré de liquidité nécessaire au four à réverbère, et ne pas retenir une quantité notable de plomb, si le travail est convenablement conduit, c'est-à-dire si la chaleur est forte et s'il peut se former

Digitized by Google

des mattes; ce qui exige que la désulfuration ne soit pas complète, que le fer soit maintenu au *minimum* d'oxidation, etc. (5). Ce résultat est d'accord avec l'expérience directe, qui apprend que les silicates de zinc, quoique infusibles par eux-mêmes, peuvent former des combinaisons bien fusibles non-seulement avec les silicates qui le sont isolément, tels que ceux à base de protoxide de fer, mais même avec d'autres silicates qui supportent la plus forte chaleur des fourneaux d'essai sans entrer en pleine fusion, par exemple avec les silicates de chaux, de magnésie et d'alumine.

Dans le traitement des minerais blendeux au fourneau à manche il se volatilise toujours beaucoup de zinc; mais il en passe une certaine quantité, quelquefois même fort considérable, dans les mattes ou dans les scories. Dans aucun cas le plomb n'en retient la plus petite trace. Lorsque le minerai est parfaitement grillé, ou lorsque, retenant encore du soufre, il contient beaucoup de fer, on peut, en le fondant dans des fourneaux un peu élevés et donnant une forte chaleur, en volatiliser tout le zinc, et alors le soufre se trouve saturé par le plomb et par le fer. Cette méthode est effectivement suivie dans quelques usines, par exemple au Hartz, où l'on recueille le zinc par une disposition particulière (l'*assiette du zinc*); mais elle a plusieurs inconvéniens, et particulièrement celui d'occasioner un déchet considérable dans le plomb, qui est entraîné par le zinc en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée. Sous tous les rapports il y a avantage à fondre les minerais blendeux à la chaleur la plus faible possible, et à ne les laisser séjourner que peu de temps dans le fourneau. Dans ce cas la volatilisation du zinc est beaucoup moins considérable; la plus grande partie de ce métal se partage entre les mattes et les scories, et quelquefois même il passe en totalité dans l'une ou l'autre seulement de ces matières. A Ems il se partage (10), page 719, (8), page 728; mais il se concentre principalement dans les mattes; cela paraît tenir à ce qu'il est introduit dans le fourneau à l'état de sulfure, puisqu'on fond le minerai sans grillage préalable, et que le fer n'est pas employé en très grand excès, et surtout



Digitized by Google

à ce que les fourneaux ne produisent qu'une chaleur peu élevée. A Pontgibaud la portion de zinc qui ne se volatilise pas est tout entière combinée avec du soufre (16), page 728, et constitue de véritables mattes, mais qui, n'étant pas fusibles, restent disséminées en particules à peine discernables à l'œil nu dans les scories; et, ce qui est digne d'attention, sans faire perdre à celles-ci leur fluidité, à moins que le sulfure ne s'y accumule en proportion très considérable, comme dans les *bonnets*. Ce résultat, et le succès qu'a obtenu M. Fournet dans le mode de traitement qu'il a introduit à Pontgibaud, tiennent à ce qu'il fond le minerai, bien grillé, à une température très basse, et à ce que ses scories sont sursaturées de bases (16). La présence de la baryte est certainement ici très favorable, et contribue puissamment à séparer le plomb de la silice et à rendre la matière bien fusible. L'affinité du fer pour le soufre est vaincue par l'affinité simultanée du zinc pour la même substance et du protoxide de fer pour la silice. Nul doute que si dans ces conditions on élevait la température des fourneaux, il se formerait des mattes ferreuses, sans que les scories perdissent de leur liquidité; mais alors, indépendamment de ce que la consommation du combustible augmenterait, tout le zinc se volatiliserait, et il y aurait une perte de plomb considérable.

Nous voyons à Holzapel l'opposé de ce qui se passe à Pontgibaud : les mattes ne renferment presque pas de zinc (8)(9), page 719, et les scories en contiennent une très grande proportion (9), page 728. Il n'aurait pas été possible de prévoir ce résultat *à priori;* il paraît dépendre de la présence du cuivre, dont l'oxide est très réductible, et qui a beaucoup d'affinité pour le soufre, et de ce que la chaleur des fourneaux étant peu élevée comme à Pontgibaud, les oxides de zinc et de fer sont retenus par l'affinité de la silice, qui n'est pas affaiblie, ainsi que cela a lieu à Pontgibaud, par la présence de la baryte. La composition des scories (9) apprend que les silicates de fer et de manganèse peuvent faire fondre une proportion très considérable de silicate de zinc.

Les faits métallurgiques que présentent les minerais de

Digitized by Google

plomb blendeux montrent que le sulfure de zinc produit dans les fourneaux des phénomènes divers, et que des causes très légères font beaucoup varier; mais qu'à l'aide de quelques tâtonnemens on peut toujours parvenir à extraire sans de grandes difficultés la presque totalité du plomb que renferment ces minerais.

9°. *Abstrichs* et *litharges*. 10° *fonds de coupelles*. — Lorsqu'on coupelle, pour en extraire l'argent, le plomb d'œuvre qui résulte du traitement de la galène ou autres minerais de plomb, on obtient plusieurs sortes de litharges. — Les premières, qui surnagent le bain aussitôt qu'il est formé, ne sont que des mattes qui adhéraient aux lingots de plomb : on les nomme *abzugs*. — Les secondes portent le nom d'*abstrichs* ou *litharges noires* : elles commencent à se produire aussitôt que le bain métallique est exposé au vent des soufflets, et elles sont successivement noires et métalloïdes, grises et jaunes grisâtres. Elles ne sont pas propres à êtres livrées au commerce, et dans les usines bien dirigées on les revivifie séparément pour en extraire un plomb aigre qu'on peut employer dans la composition des caractères d'imprimerie, ou pour faire du plomb de chasse. Les abstrichs renferment tous les métaux très oxidables que peut contenir le plomb d'œuvre; le métal étranger qui y domine ordinairement est l'antimoine, et dans quelques usines c'est l'arsenic. Ces deux substances y sont, partie à l'état oxidé, partie à l'état sulfuré, combinées avec l'oxide de plomb. C'est dans les abstrichs que se concentre tout l'antimoine que les minerais peuvent contenir; de telle sorte que les galènes dans lesquelles on n'aperçoit pas la plus petite trace de ce métal par les moyens analytiques ordinaires, comme celles de Pezey, de Poulaouen, etc., produisent cependant des abstrichs qui en renferment jusqu'à 0,20. — Les litharges micacées et rouges qui se forment après les abstrichs et jusqu'à la fin de l'opération sont de l'oxide de plomb à peu près pur : elles ne renferment que des traces d'argent et quelques millièmes d'oxide de cuivre. On peut les verser immédiatement dans le commerce, excepté les der-

Abzugs.

Abstrichs.

Litharges marchandes.

Digitized by Google

nières, qui, contenant des grenailles d'argent en mélange, doivent être refondues pour en extraire ce métal.

Fond de coupelle.

On sait que la sole des fourneaux dans lesquels on fait les coupellations sont formées de cendres lessivées, de cendres d'os ou de marnes très calcaires. Ces matières ont la propriété de ne pas former de combinaisons avec l'oxide de plomb, et c'est à cause de cela qu'on les emploie; mais elles se laissent pénétrer par cet oxide en fusion; en sorte qu'après chaque opération il faut renouveler la sole. La portion pénétrée d'oxide est ce qu'on appelle le *fond de coupelle*. Ces fonds de coupelles sont donc des mélanges de la matière de la sole avec de la litharge et des abstrichs. — Voici le résultat de l'analyse de quelques abstrichs.

| | Poulaouen. | | | Holzapel. | Villefort. |
|---|---|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| Oxide de plomb. . . . . | 0,351 | 0,636 | 0,844 | 0,680 | 0,820 |
| —— d'antimoine. . . . . | 0,048 | 0,286 | 0,090 | 0,140 | 0,176 |
| —— de cuivre. . . . . | 0,046 | ..... | 0,008 | trace. | ..... |
| —— de fer. . . . . | 0,054 | ..... | ..... | 0,040 | ..... |
| —— de zinc. . . . . | 0,050 | 0,070 | 0,052 | ..... | ..... |
| Soufre. . . . . | 0,068 | ..... | ..... | ..... | 0,004 |
| Silice. . . . . | 0,058 | 0,016 | ..... | | |
| Alumine . . . . . | 0,008 | ..... | ..... | 0,140 | .... |
| Chaux . . . . . | 0,007 | ..... | ..... | | |
| Plomb métallique. . . . . | 0,324 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| | 1,014 | 1,008 | 0,994 | 1,000 | 1,000 |

| | Falzbruck. | Katzenthal | | Pontgibaud. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (6) | (7) | (8) | (9) | |
| Oxide de plomb. . . . . | 0,955 | 0,676 | 0,888 | 0,892 | |
| —— d'antimoine. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,058 | |
| Acide arsénique. . . . . | 0,023 | 0,197 | 0,062 | | |
| Oxide de cuivre. . . . . | 0,005 | 0,004 | ..... | ..... | |
| —— de fer. . . . . | 0,003 | 0,044 | ..... | 0,006 | |
| —— de zinc. . . . . | 0,011 | 0,002 | ..... | ..... | |
| Soufre. . . . . | ..... | 0,003 | ..... | ..... | |
| Silice. . . . . | ..... | | | | |
| Alumine . . . . . | ..... | 0,076 | 0,050 | 0,044 | |
| Chaux . . . . . | ..... | | | | |
| | 0,997 | 1,002 | 1,000 | 1,000 | |

Digitized by Google

(1) (2) (3) *Premiers produits de l'affinage du plomb à Poulaouen.* — (1) Crasses métalliques dites *abzugs :* c'est un mélange d'oxide, de sulfure et de scories. — — (2) Premières abstrichs. — (3) Dernières abstrichs ou litharges noires. Les abstrichs (2) et (3) contiennent une certaine proportion de soufre peu considérable qui n'a pas été déterminée.

(4) *Secondes abstrichs d'Holzapel.* Les premières renferment jusqu'à 0,22 d'antimoine.

(5) *Abstrichs ordinaires de Villefort.* Lorsqu'on veut les revivifier on les grille : elles perdent alors leur couleur noire et elles augmentent de poids, parce que la plus grande partie du soufre qu'elles contiennent se convertit en acide sulfurique qui reste combiné avec l'oxide de plomb.

(6) *Abstrichs d'Halzbruck*, près de Freyberg. (M. Lampadius.)

(7) (8) *Abstrichs provenant de l'usine de Katzenthal*, dans laquelle on affine du plomb extrait de minerais phosphatés et arséniatés ; — (7) produites au commencement de l'opération : elles sont boursouflées, d'un noir métalloïde verdâtre : leur poussière est d'un jaune sale un peu verdâtre ; (8) — produites immédiatement avant les litharges : elles sont bulleuses, à cassure grenue, d'un jaune grisâtre.

(9) *Abstrichs ordinaires de Pontgibaud.* Leur formation est accompagnée d'un grand dégagement de vapeurs arsenicales.

11°. *Fumées.* — Le plomb étant notablement volatil, et plus encore son sulfure, il s'en sublime toujours une certaine quantité dans toutes les opérations métallurgiques auxquelles on soumet ses minerais. Les vapeurs métalliques se transforment au milieu de l'air en oxide et en sulfate qui se déposent à l'état pulvérulent dans les cheminées. Ce sont ces dépôts qu'on nomme *fumées* ou *cadmies.* Outre l'oxide et le sulfate de plomb, ces fumées renferment différentes autres substances volatiles, et elles sont mélangées d'une certaine quantité de poussière de minerai entraînée par le courant d'air ou par le vent des

Digitized by Google

soufflets. Quelquefois il arrive que les matières qui se déposent à la partie inférieure des cheminées des fours à réverbère, à l'état pulvérulent quand la chaleur est peu élevée, se ramollissent et attaquent les briques auxquelles elles adhèrent, dans les momens où l'on porte la température à son *maximum* : il en résulte des verres métalliques très fusibles qui s'accumulent souvent en couches fort épaisses.

Composition.

| | Fourneaux à réverbère. | | | Fourneaux à manche | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pontgibaud. (1) | Alston-Moore. (2) | Coniaas. (3) | Freyberg. (4) | Pontgibaud. (5) | H.-la-bruck. (6) |
| Oxide de plomb. . . | 0,110 | 0,102 | 0,426 | 0,279 | 0,100 | 0,015 |
| Sulfate de plomb. . | 0,600 | 0,656 | 0,390 | 0,130 | 0,470 | ..... |
| Acide arsénique. . . | 0,020 | ..... | ..... | 0,021 | ..... | ..... |
| Oxide de zinc. . . . | 0,150 | 0,138 | ..... | 0,495 | 0,100 | 0,950 |
| —— de fer. . . . . | 0,120 | 0,034 | ..... | ..... | ..... | ..... |
| Silice et argile. . . . | ..... | 0,070 | 0,174 | ..... | 0,330 | 0,015 |
| Acide carbonique. . | ..... | ..... | ..... | 0,070 | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 0,990 | 0,995 | 1,000 | 0,980 |

| | Fourneaux écossais. Pontgibaud. (7) | Fourneaux de coupelle. Pontgibaud. (8) | (9) | Villefort. (10) | Freyberg. (11) |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxide de plomb. . . | 0,801 | 0,882 | 0,400 | 0,712 | 0,483 |
| Sulfate de plomb. . | 0,090 | ..... | 0,200 | 0,178 | ..... |
| Oxide d'antimoine. . | ..... | 0,044 | ..... | | 0,039 |
| Acide arsénique. . . | 0,041 | 0,003 | 0,030 | ..... | 0,144 |
| Oxide de zinc. . . . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,257 |
| Oxide de bismuth. . | ..... | ..... | ..... | ..... | 0,005 |
| Silice et argile. . . . | 0,040 | 0,034 | 0,200 | 0,046 | ..... |
| Carbonate de chaux. | 0,028 | 0,037 | 0,170 | ..... | ..... |
| Acide carbonique. . | ..... | ..... | ..... | 0,050 | 0,045 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,986 | 0,973 |

(1) *Fumée du four à réverbère pour le grillage de Pontgibaud.* Poudre d'un rouge sale.

(2) *Fumée qu'on recueille dans une grande cheminée qui reçoit toutes les vapeurs qui s'exhalent des diffé-*

Digitized by Google

*rens fourneaux de l'usine d'Alston-Moor* en Angleterre.

(3) *Dépôt qu'on ramasse à l'entrée des cheminées des fours à réverbères à Conflans* (Savoie); compacte, opaque, à cassure unie, jaunâtre. C'est un sous-sulfate de plomb avec excès de base, et fondu.

(4) *Fumée des fourneaux à manche d'Huntermuld*, près de Freyberg. (M. Lampadius.) Elles contiennent 0,001 d'argent.

(5) *Fumées recueillies à la partie extérieure des fourneaux à manche de Pontgibaud;* pulvérulentes et blanches. Dans les fourneaux à manche de Pontgibaud, qui sont chauffés avec du coke, il se forme une grande quantité de poussière noire qu'on est obligé d'en extraire par les ouvreaux tous les deux ou trois jours. Cette poussière se compose de débris de coke et de grains métalliques. On la lave, on la grille, et on la fond avec d'autres matières. La poussière lavée est composée de :

| | |
|---|---|
| Plomb métallique.. | 0,300 |
| Oxide de plomb... | 0,060 |
| Sulfure de plomb.. | 0,310 |
| Zinc métallique.... | 0,230 |
| Fer et sulfure de fer. | 0,050 |
| Charbon, etc..... | 0,050 |
| | 1,000 |

Elle donne à l'essai 0,50 de plomb et seulement 0,0002 d'argent. Cette pauvreté en argent prouve que la poudre métallique provient de la condensation de matières volatilisées; condensation qui s'effectue dans la partie supérieure du fourneau. La volatilité du plomb est considérablement augmentée par la présence du zinc.

(6) *Fumées qui se déposent au-dessus de la trace des fourneaux à manche d'Halsbruck.* (M. Lampadius.) Elles contiennent 0,001 d'argent.

(7) *Fumées qui se déposent sur le mur de poitrine des fourneaux à manche de Pontgibaud;* pulvérulentes et d'un blanc jaunâtre.

Digitized by Google

(8) (9) *Fumées du fourneau de coupelle de Pontgibaud*, — (8) qui se déposent sur la portion de voûte qui avoisine la rigole; pulvérulentes et d'un jaune sale; — (9) recueillies à l'intérieur du fourneau; pulvérulentes et blanches; la portion d'oxide de plomb non combinée avec l'acide sulfurique s'y trouve à l'état de carbonate.

(10) *Fumées des fourneaux de coupelle de Villefort* (Lozère). L'oxide de plomb s'y trouve presqu'en totalité à l'état de carbonate.

(11) *Fumées des fourneaux de coupelle de l'usine d'Untermuld*, près de Freyberg. (M. Lampadius.)

12°. *Minium.* — Nous avons déjà fait connaître la composition du *minium* (page 668), nous ajouterons seulement ici qu'il est quelquefois falsifié par un mélange d'ocre rouge ou de brique pilée.

13°. *Céruse* ou *blanc de plomb.* — La *céruse* est souvent mélangée de sulfate de plomb et de sulfate de baryte. Elle est quelquefois aussi imprégnée d'acétate de plomb.

14°. *Sulfate de plomb.* — Dans les fabriques d'indiennes on obtient des masses considérables de sulfate de plomb en mêlant ensemble de l'acétate de plomb et de l'alun, pour préparer l'acétate d'alumine qu'on emploie comme mordant. Ce sulfate est très pur : jusqu'ici on n'en a fait aucun usage. On pourrait en tirer un parti avantageux, 1°. en l'employant comme alquifoux; 2°. en le fondant avec de la galène pour en extraire le plomb; 3°. en le faisant bouillir avec du carbonate de potasse pour le transformer en céruse : on emploierait le sulfate alcalin qui en proviendrait, dans la fabrication de l'alun; 4°. en le faisant digérer avec du carbonate d'ammoniaque impur, pour transformer celui-ci en sulfate, etc.

15°. *Acétates.* — Les *acétates de plomb* peuvent être à divers degrés de saturation. Il est facile de constater ce degré au moyen d'un essai par la *voie sèche.*

16°. *Chrômates.* — Les *chrômates de plomb* du commerce contiennent des proportions variables d'oxide de plomb, et sont souvent mêlés frauduleusement de carbonate et de sulfates de plomb et de chaux. La couleur

Digitized by Google

connue dans le commerce sous le nom de *jaune de Cologne* est composée, selon M. Boutron-Charlard, de :

| | | |
|---|---|---|
| Chrômate de plomb.. | 0,35 | 1,00 |
| Sulfate de plomb.... | 0,15 | |
| ——— de chaux..... | 0,50 | |

17°. *Cristal* ou *verres plombeux*. — Le *cristal* est un silicate double de plomb et de potasse qui contient en outre une petite quantité d'alumine, de fer, de manganèse, de cuivre et d'arsenic. Le plomb y est à l'état de protoxide, quoiqu'on se serve presque toujours de minium pour le préparer. Quand il ne contient pas trop de plomb il est inattaquable par les acides. Les souffleurs qui le travaillent au chalumeau ont remarqué que lorsqu'ils le laissent long-temps dans la flamme, il noircit et devient beaucoup moins fusible. Cet effet provient de ce qu'une partie de l'oxide de plomb se réduit à l'état métallique. Voici l'analyse de trois échantillons de cristal qui passent pour être de la plus belle qualité.

| | Vonèche. (1) | Newcastle. (2) | Londres. (3) |
|---|---|---|---|
| Silice. . . . . | 0,560 | 0,514 | 0,592 |
| Oxide de plomb. . . . . | 0,344 | 0,374 | 0,282 |
| Potasse. . . . . | 0,066 | 0,094 | 0,090 |
| Alumine . . . . . | 0,010 | 0,012 | ..... |
| Oxide de fer. . . . . | ..... | 0,008 | 0,004 |
| —— de manganèse. . . . . | ..... | | 0,010 |
| | 0,980 | 1,002 | 0,978 |

Composition.

(1) *Cristal de Vonèche* (Belgique) de premier choix. On le prépare avec un mélange de 3 p. de sable blanc, 2 p. de minium et 1 p. de carbonate de potasse. Sa composition est représentée par la formule $KS^3 + 2PS^3$.

(2) *Cristal de Newcastle* en Angleterre. Il entre dans sa composition du sable blanc, de la litharge, de la potasse perlasse, du nitre et du peroxide de manganèse. On ne se sert pas du tout de minium. La silice contient cinq fois autant d'oxigène que les bases.

Digitized by Google

(3) *Cristal dont on fait les instrumens de physique et de chimie* à Londres. Il est d'un blanc parfait et sans bulles. La quantité d'oxigène de la silice est à la quantité totale d'oxigène des bases : : 8 : 1, ainsi que dans le cristal de Vonèche.

Toutes les combinaisons simples de la silice et de l'oxide de plomb étant colorées, pour avoir des verres plombeux incolores on est obligé d'ajouter à ces deux substances une autre base, et l'on prend pour base un alcali, afin que les verres soient très fusibles. On prétend qu'il faut nécessairement employer la potasse, parce que la soude donne aux verres une teinte bleue prononcée.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Nous partagerons en trois classes les matières plombeuses que l'on peut avoir à soumettre aux essais par la *voie sèche*.

1°. Nous comprendrons dans la première classe toutes les matières plombeuses qui ne renferment ni soufre, ni sélénium, ni arsenic, ou qui ne renferment qu'une très petite quantité de ces substances. Ces matières sont, 1°. la *litharge*, 2°. le *minium*, 3°. les *abstrichs antimoniales*, 4°. les *fonds de coupelle*, 5°. les *fumées de plomb non sulfatées*, 6°. le *carbonate natif* et la *céruse*, 8°. l'*oxi-chlorure*, 9°. le *chloro-carbonate*, 10°. le *chloro-phosphate*, 11°. les *scories silicatées*, 12°. le *cristal*, 13°. l'*aluminate* ou *plomb-gomme*, 14°. les *chrômates* non mêlés de sulfate de plomb, 15°. et le *tungstate* et le *molybdate*.

2°. Nous rangerons dans la seconde classe les *sulfures*, c'est-à-dire la *galène pure* ou *antimoniale*, les *mattes* et les *séléniures*.

3°. Enfin la troisième classe renfermera toutes les matières plombeuses qui contiennent de l'acide sulfurique, de l'acide sélénieux, de l'acide sélénique, de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique : ce sont, 1°. le

Digitized by Google

*sulfure natif* ou *artificiel*, 2°. les *sulfato-carbonates*, 3°. la *galène* et les *mattes grillées*, 4°. les *fumées de plomb sulfatées*, 5°. les *scories sulfatées*, 6°. les *séléniures grillés*, 7°. les *abstrichs arsenicales*, 8°. et le *chloro-arséniate*.

Comme le plomb est très sensiblement volatil, lorsqu'on veut le doser par la *voie sèche* il faut éviter d'employer une température trop élevée. En général on fait les essais de plomb dans des fourneaux de calcination sans cheminée; mais qu'on recouvre à volonté d'un tuyau de tôle aspirateur, et qui peuvent produire une température de 50 à 60° p. Lorsque ces fourneaux ont une grandeur suffisante on peut y faire trois ou quatre essais à la fois; cependant il est préférable de se servir de fourneaux plus petits, et de ne faire les essais qu'un à un. Les moufles des grands fourneaux de coupelle sont aussi fort commodes pour chauffer les essais de plomb, surtout lorsqu'on en a beaucoup à faire, parce qu'on peut en conduire un grand nombre à la fois sans inconvénient; mais ces fourneaux ne peuvent servir que pour l'essai de certaines matières plombeuses et lorsqu'on suit certains procédés que nous ferons connaître. — Il y a des cas où il faut de toute nécessité recourir à la haute température des essais de fer pour doser le plomb par la *voie sèche*, au risque d'en volatiliser une partie. Fourneaux.

Ire CLASSE. — L'essai des matières plombeuses de la première classe est simple, et ne présente en général aucune difficulté. L'opération se réduit à fondre la matière avec mélange d'un réductif et d'un flux alcalin, c'est-à-dire avec du flux noir ou ses équivalens. Le réductif enlève l'oxigène aux matières oxidées, et quand on opère sur des matières qui contiennent du chlorure de plomb, il réduit une portion de l'alcali, dont le métal se porte sur le chlore et met le plomb en liberté. Le flux alcalin est d'ailleurs nécessaire dans l'un et l'autre cas pour que le plomb réduit puisse se séparer de toutes les substances étrangères avec lesquelles il peut se trouver, et pour Flux.

Digitized by Google

qu'il puisse se réunir en un seul culot. Le plus souvent le flux alcalin agit sur ces substances en s'y combinant et en constituant avec elles des composés fusibles; c'est ce qui a lieu à l'égard de la silice, des silicates, etc.; mais d'autres fois l'action de l'alcali se borne à tenir ces substances en suspension et à former avec elles une pâte liquide que les grenailles de plomb traversent en général sans difficulté pour tomber au fond du creuset à cause de leur grande densité : la chaux, la magnésie, le phosphate de chaux, l'oxide de chrôme non mélangé de silice, le fer métallique très divisé, etc., sont simplement tenus en suspension dans le flux noir en fusion. Cependant toutes les fois que les matières mélangées au plomb ne sont pas de nature à former de véritables combinaisons avec le flux noir, il est convenable d'ajouter à celui-ci de $\frac{1}{2}$ à 1 p. de borax vitreux : les scories acquièrent toujours alors une liquidité suffisante.

Creuset brasqué. A la rigueur, pour faire l'essai des matières oxidées presque pures, telles que la litharge, le minium, la céruse et les acétates, on peut se dispenser d'ajouter un flux. Alors on opère la réduction par cémentation dans un creuset brasqué de charbon, à la température de 50 à 60° p. : avec du soin l'opération réussit bien. — Néanmoins, comme il pourrait arriver qu'il se perdît quelques grenailles retenues par adhérence dans la brasque, il vaut mieux, même quand on veut se servir d'un creuset brasqué, ajouter à la matière à essayer une petite quantité de flux alcalin pour faciliter la réunion du plomb en un seul culot : dans ce cas on emploie du carbonate de soude, dans la proportion de 0,50 environ. Ce moyen est commode; cependant nous devons faire remarquer qu'il ne produit pas plus de plomb que l'essai avec le flux noir; effet qui dépend de ce que la présence d'un alcali, en quelque proportion que ce soit, ne met aucun obstacle à la réduction de l'oxide de plomb par le charbon.

Proportion de flux. Comme les oxides ne contiennent qu'une petite proportion d'oxigène, il ne faut qu'une petite quantité de charbon pour les réduire : la quantité de ce combustible contenu dans 2 p.

Digitized by Google

de flux noir ordinaire est plus que suffisante pour cela ; l'expérience a d'ailleurs constaté qu'en employant cette proportion de flux il est rare que les scories n'aient pas la fluidité convenable. Il y a cependant des cas qui exigent une plus grande proportion de fondant, et d'autres au contraire pour lesquels il faut une plus grande quantité de charbon que n'en contiennent 2 p. de flux noir. Lorsqu'il est nécessaire d'augmenter la proportion du fondant, par exemple lorsqu'on a à faire l'essai de matières pauvres très mélangées de calcaire, au lieu d'employer plus de flux noir qu'à l'ordinaire, il vaut mieux se borner aux 2 p., et ajouter à celles-ci 1 à 2 p. de carbonate de soude, ou mieux encore de borax. Quand l'oxide ou le chlorure de plomb se trouve mêlé avec un oxide qui contient beaucoup d'oxigène et qui est réduit à une température basse, on ramène à un moindre degré d'oxidation ; il est évident qu'il doit y avoir dans l'essai une grande consommation de réductif, et par conséquent qu'il faut alors employer plus de charbon qu'à l'ordinaire si l'on ne veut pas courir le risque de laisser du plomb dans les scories. C'est ce qui pourrait arriver si l'on fondait avec 2 p. de flux noir seulement un minerai très mélangé d'oxide de manganèse, de peroxide de fer, d'oxide de zinc, d'acide chrômique, etc. L'addition de 3 à 4 p. de flux noir est suffisante pour tous les cas qui exigent la plus forte proportion de réductif ; mais comme il est toujours fort incommode d'employer une forte proportion de flux alcalin, parce que cela oblige à se servir de grands creusets qu'il est beaucoup plus difficile de chauffer que les petits, il est préférable de substituer aux 2 p. de flux noir ordinaire 2 p. d'un flux noir plus riche en charbon ou d'un autre flux équivalent.

Voici comment on fait l'essai. On prend 10g de la matière réduite en poudre, on la mêle intimement avec une proportion de flux convenable, et l'on introduit le mélange dans un creuset de terre assez grand pour qu'il ne soit plein qu'aux deux tiers environ. Par-dessus ce mélange on met l'épaisseur d'un travers de doigt de flux Opération.

Digitized by Google

noir, de carbonate de soude ou de sel marin décrépité ; on place le creuset sur un fromage dans le fourneau, et on le chauffe graduellement. — On peut mettre un couvercle sur le creuset ; mais ce couvercle ne doit pas être luté, afin qu'on puisse l'enlever à volonté. Si l'on ne met pas de couvercle on place sur le creuset deux ou trois gros charbons en travers qui en bouchent suffisamment l'orifice pour que la poussière ne tombe pas dedans. Dès que la matière se ramollit, elle bouillonne et elle se boursoufle, et si l'on chauffait sans ménagement elle s'éleverait jusque par-dessus les bords du creuset. Quand le boursouflement devient trop considérable on l'apaise en découvant le creuset. Au bout d'un certain temps le bouillonnement diminue beaucoup, parce que la réduction est opérée, et qu'il ne se dégage presque plus de gaz : alors on n'a plus à craindre le boursouflement, et l'on peut donner le coup de feu qui est nécessaire pour liquéfier complètement les scories. On recouvre le creuset de charbon, on place le tuyau aspirateur sur le fourneau, et l'on chauffe ainsi pendant dix minutes environ ; au bout de ce temps on découvre le creuset, et l'on voit, par l'état de la matière, si la fusion est complète ou si l'on doit chauffer de nouveau. Quand l'essai est terminé l'on retire le creuset, on le frappe légèrement sur le fond pour réunir tout le plomb en un seul culot, et on le laisse refroidir. — Lorsque la matière a été bien fondue, la scorie présente une surface conique concave par l'effet du retrait et de l'adhérence aux parois du creuset. On casse celui-ci, et l'on trouve au fond un culot de plomb qui se sépare facilement des scories, mais qui adhère toujours fortement au creuset. On nettoie ce culot en le frappant à petits coups, sur une enclume, avec la tranche d'un marteau ; on le lave, on le sèche et on le pèse. — Quand l'essai a bien réussi les scories ne contiennent pas de grenailles ; il est cependant toujours essentiel de les examiner avec soin. S'il y avait quelques grenailles on pourrait les recueillir en délayant la matière dans l'eau, et lavant ensuite par décantation. Il arrive quelquefois qu'on re-

Fin.

Grenailles.

Digitized by Google

marque sur les parois du creuset au-dessus de la matière fondue, de petites grenailles de plomb ou des taches jaunes qui sont produites par de la litharge; cela a lieu quand il y a eu boursouflement considérable dès le commencement de l'opération; alors les petites gouttelettes de plomb s'attachent au creuset au moment même où elles se produisent, et elles y restent adhérentes, parce que les scories sont encore trop pâteuses au moment où elles s'affaissent, pour que le plomb puisse les traverser : c'est pour obvier à cet inconvénient que nous avons recommandé de recouvrir le mélange à essayer d'une couche de flux pur qui puisse pour ainsi dire laver les parois au moment du boursouflement et de l'affaissement. Il est évident que quand un pareil accident a eu lieu il est de toute nécessité de recommencer l'essai.

Le plomb obtenu dans les essais n'est pas toujours pur. M. Vauquelin a observé depuis long-temps qu'il contient ordinairement un peu de potassium; mais la quantité en est très petite et peut être négligée : il n'en est pas de même de plusieurs autres métaux. Ainsi quand les matières plombeuses renferment du cuivre, de l'argent, de l'étain ou de l'antimoine, ces métaux se trouvent en totalité dans le plomb; quand elles renferment du zinc, si l'on chauffe pendant un temps suffisant, le plomb n'en retient pas une quantité notable; mais au contraire le zinc entraîne avec lui en se volatilisant une certaine quantité de plomb. On a fondu :

Métaux mélangés.

Cuivre, argent, étain, antimoine.

Zinc.

| | 1 | | 2 |
|---|---|---|---|
| Litharge. . . . . | 10g | — | 10g |
| Pompholix. . . | 10 | — | 10 |
| Flux noir. . . . | 30 | — | 60 |

Le premier essai a donné 8g,4 de plomb et le second 7g,0, au lieu de 9g,0 qu'en donne la litharge pure; ce qui fait voir que la volatilisation du plomb a été d'autant plus grande qu'il s'est réduit plus d'oxide de zinc.

L'oxide de fer contenu dans les matières plombeuses se réduit pendant l'essai; mais le fer reste en suspension dans les scories, et le plomb n'en renferme pas une trace

Oxide de fer.



Digitized by Google

lorsqu'on ne chauffe pas trop fortement. Si l'on faisait l'essai à une température très élevée, le fer pourrait se transformer en fonte en se cémentant dans le flux, et alors il arriverait que le culot de plomb serait ferreux, ce qu'on reconnaîtrait par l'action qu'il exercerait sur le barreau aimanté. C'est un pareil résultat obtenu par plusieurs docimasistes, qui a fait croire pendant long-temps que le plomb et le fer pouvaient se combiner ensemble; mais si l'on examine attentivement les culots ferreux produits par des essais de plomb trop fortement chauffés, on reconnaît facilement que ce ne sont que des mélanges mécaniques de plomb pur et de grenailles de fonte. Le plus souvent on peut même en les martelant avec précaution en séparer les grenailles et en extraire du plomb privé de toute vertu magnétique.

Cobalt. Nickel. Le cobalt et le nickel ne forment pas de véritables alliages avec le plomb; mais ils peuvent se mêler intimement avec ce métal dans la proportion de 0,04 à 0,05.

Chrôme. L'acide chrômique est ramené seulement à l'état d'oxide de chrôme à la température des essais, et cet oxide reste en suspension dans le flux. — Le chrômate jaune de plomb donne 0,43 de plomb et une scorie noire bulleuse bien fusible, lorsqu'on le chauffe avec trois fois son poids de flux noir ordinaire. Si l'on employait moins de 3 p. de ce flux, il resterait de l'oxide de plomb dans les scories; Avec 1 p. seulement, par exemple, on n'obtient que 0,04 à 0,05 de plomb. La réduction de ce métal ne commence à avoir lieu que quand tout l'acide chrômique a été ramené à l'état d'oxide vert.

Tungstène. Le tungstate de plomb donne du plomb pur avec le flux noir, parce qu'à la température de 50° p. l'action de l'alcali empêche la réduction de l'acide tungstique par le charbon.

Manganèse. Les oxides de manganèse sont changés en protoxide qui ne se réduit pas, et qui reste mélangé avec le flux.

Perte de plomb. Les scories qui proviennent des essais de plomb retiennent toujours une certaine quantité de ce métal; mais cette quantité est très petite, car les matières qui n'en contien-

Digitized by Google

nent que 0,08 à 0,09 en donnent encore 0,06 à l'essai. On peut donc reconnaître la présence du plomb par le moyen du flux noir, dans des matières très pauvres. Cependant comme les matières de ce genre qu'on a à essayer contiennent ordinairement en même temps beaucoup d'oxide de fer : il est préférable de les chauffer au creuset brasqué, à la température de 150° p., comme les matières ferrugineuses, parce que par ce moyen on dose en même temps le fer et le plomb. Ces matières fondent presque toutes sans addition, ou avec addition de 0,08 à 0,10 de carbonate de chaux. Quelques-unes qui sont très calcaires fondraient mieux au contraire avec addition de 0,10 à 0,15 de quarz. On obtient un culot de fer à la surface duquel le plomb est disséminé en grenailles qu'on peut détacher. Lorsque la proportion du plomb est très petite, l'essai fait seulement reconnaître sa présence. Si les grenailles étaient tellement petites qu'on ne pût pas les détacher du culot, il faudrait analyser celui-ci par la *voie humide*. Ce mode d'essai ne peut pas donner la proportion exacte du plomb, parce que ce métal est très volatil à une haute température ; mais il est approximatif, et il peut être très utile pour faire connaître la nature des scories qu'on obtient dans les usines où l'on traite des minerais de plomb.

Voici un exemple d'essai de silicate de plomb qui montrera combien il reste de métal dans les flux, à une température moyenne, et combien il s'en volatilise à la chaleur d'un essai de fer.

10g de cristal de première qualité, contenant 0,33 à 0,35 d'oxide de plomb, ayant été fondus à la température de 60° p. avec 10g à 20g de flux noir, ont donné 2g,8 de plomb et des scories bien liquides, compactes, à cassure inégale, luisante et d'un jaune de cire clair. Avec une proportion de flux plus grande la quantité de plomb obtenue a été moindre. — A 150° p., Cristal.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 10g du même cristal..... | | | 10g,00 |
| 4,5 carbonate de chaux = chaux..... | | | 2,52 |
| | | | 12,52 |
| ont donné..... Plomb..... | 2g,18 | Total.. | 10,65 |
| Scorie..... | 8,47 | | |
| | | Perte.. | 1,87 |
| Chaux ajoutée..... | 2,52 | | |
| Autres substances..... | 5,95 | | |

Le plomb était très pur et rassemblé en culot; la scorie était compacte, vitreuse, transparente et d'un gris clair. — La perte représente l'oxigène, le plomb et l'alcali volatilisés. La portion de plomb volatilisée équivaut à peu près au tiers du total.

IIe CLASSE. — Les matières plombeuses de cette classe sont des sulfures et séléniures, des sous-sulfures et sous-séléniures, simples ou multiples, mélangés ou non de substances terreuses. Pour pouvoir apprécier les moyens d'essai qu'on leur applique ou qu'on pourrait leur appliquer, il faut se rappeler les propriétés de la galène et la manière dont elle se comporte avec les différens réactifs qui ont la faculté de la désulfurer en tout ou en partie (page 669). Nous allons passer successivement en revue tous ces moyens d'essai, en indiquant leurs avantages et leurs inconvéniens. Tout ce que nous dirons des sulfures de plomb s'applique exactement aux séléniures.

Perte dans l'essai.

Commençons par faire remarquer qu'il ne paraît pas possible de déterminer rigoureusement par la *voie sèche* la proportion de plomb contenue dans une matière sulfurée. On trouve par l'expérience que les meilleures méthodes donnent encore une perte de 0,06 à 0,12, due à la volatilisation du sulfure; et que les méthodes anciennes, qui continuent à être pratiquées dans beaucoup d'usines, font perdre jusqu'à 0,15 et 0,20. Cette remarque est importante, car elle montre que lorsqu'on veut comparer entre eux différens procédés métallurgiques et apprécier les pertes de plomb auxquelles ces procédés donnent lieu, ce n'est

Remarque.

Digitized by Google

pas sur les résultats des essais de la *voie sèche* qu'on doit se fonder, et qu'il faut nécessairement avoir recours à l'analyse par la *voie humide*. La trop grande confiance accordée pendant long-temps aux résultats de l'essai par la *voie sèche* a beaucoup nui aux progrès de la métallurgie du plomb, en faisant souvent regarder comme parfaits les procédés les plus défectueux. Il ne faut donc pas prétendre déterminer par la *voie sèche* la quantité de plomb absolue contenue dans les matières sulfurées ou séléniées ; mais on doit considérer les essais comme propres seulement à faire connaître d'une manière expéditive la richesse relative de matières d'une nature analogue, et à faire prévoir ce que ces matières produiront en grand. Il suffit pour cela d'employer une méthode dont les résultats soient comparables, et de déterminer une fois pour toutes, par des expériences précises, la perte de plomb qui a lieu dans la méthode qu'on a adoptée.

Pour faire l'essai des matières plombeuses sulfurées on peut les fondre,

1°. Avec du flux noir, après les avoir grillées ;

2°. Sans grillage préalable, avec du carbonate de soude, du flux noir ou du tartre ;

3°. Avec du fer métallique ;

4°. Avec du carbonate de soude ou du flux noir et du fer ;

5°. Avec du flux noir et de l'oxide de fer ou de l'oxide de zinc ;

6°. Avec du flux noir et du protosulfure de fer ou du sulfure de zinc ;

7°. Enfin, avec un mélange de carbonate de soude et de nitre.

1°. *Grillage* et *flux noir*. — Cette méthode est la plus ancienne, et pendant long-temps elle a été presque exclusivement employée ; c'est cependant la plus longue, la plus embarrassante et la moins exacte de toutes celles que l'on connaît maintenant.

On grille le sulfure réduit en poudre, en le chauffant au contact de l'air dans un scorificatoire, et en l'agitant Grillage.

Digitized by Google

continuellement avec un crochet de fer. L'opération est difficile, parce que le sulfure et l'oxide de plomb étant très fusibles, pour peu qu'on dépasse le degré de chaleur convenable, la matière se ramollit et s'agglomère, et qu'alors d'abord le grillage n'ayant plus lieu qu'à la surface des grumeaux, ne marche plus que lentement; et ensuite on perd toujours une partie de la substance, qu'on ne peut détacher du têt. Quand on n'a pas pu éviter l'agglutination il faut broyer la matière dans un mortier d'agate avec grande précaution, pour n'en pas perdre, et la griller de nouveau jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus aucune odeur sulfureuse : l'opération dure au moins une heure. La galène grillée aussi complètement qu'il est possible est d'un blanc grisâtre; elle n'est pas transformée en oxide, mais en un mélange d'oxide et de sulfate, comme nous l'avons dit page 721, et la désulfuration est incomplète, puisque la matière grillée retient plus de la moitié du soufre que contenait la galène. A la vérité la plus grande partie du soufre passe, par le grillage, à l'état d'acide sulfurique; mais comme le sulfate de plomb est tout aussi difficile à désulfurer que la galène, cela ne présente réellement aucun avantage.

Fusion. Quand la galène a été grillée on la fond avec deux fois son poids de flux noir, et elle donne, par ce moyen, 0,66 à 0,69 de plomb lorsqu'elle est pure. Comme on en obtient une aussi forte proportion sans grillage préalable, on a généralement abandonné cette opération comme étant absolument inutile.

Flux. 2°. *Fusion avec un flux alcalin sans grillage.* — La méthode du grillage est abandonnée depuis plus de trente années, et l'on fait presque toujours maintenant les essais de minerais sulfureux en les fondant immédiatement avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude, qu'on emploie dans la proportion de 4 p., qu'on a généralement reconnue être la meilleure. L'opération se fait ordinairement dans un scorificatoire, au fourneau à moufle; mais on peut également l'exécuter dans un creuset, au fourneau de calcination, pourvu qu'on ait l'attention de laisser le creuset découvert. On chauffe len-

Proportion.

Opération.

Digitized by Google

tement et graduellement jusqu'à ce que la matière devienne parfaitement liquide; on retire alors les scorificatoires ou les creusets, on les laisse refroidir, et on les casse pour avoir les culots. Quand l'essai est fait avec un très grand soin, la galène pure produit par ce procédé 0,75 et même jusqu'à 0,80 de plomb. Au Hartz on admet qu'il y a une perte d'un dixième dans tous les essais. Nous avons donné la théorie de cette opération page 671.

Au lieu de carbonate alcalin on peut employer le flux noir ou la crème de tartre, également dans la proportion de 4 p., et le résultat est le même. L'essai se fait alors dans des creusets, parce qu'il n'exige pas le contact de l'air; la désulfuration est produite par le concours simultané du charbon sur l'oxigène de l'alcali, et du métal alcalin sur le soufre. Avec la crème de tartre l'opération est longue, parce que la matière reste pâteuse jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide tartrique ait été décomposée et brûlée; mais aussi on a un très grand produit. Flux réductifs.

3°. *Fusion avec du fer métallique.* — Schlutter et la plupart des anciens docimasistes savaient très bien que le fer désulfure la galène, et ils conseillaient même souvent d'ajouter une certaine quantité de ce métal aux divers flux qu'ils employaient pour faire l'essai des matières plombeuses; mais c'est à l'École pratique des Mines de Moutiers qu'on s'est servi pour la première fois du fer seul. Ce procédé est extrêmement commode et d'une exécution facile; il réussit toujours et il n'exige aucune précaution embarrassante : la fusion est très tranquille, elle a lieu sans boursouflement; et comme d'ailleurs la matière n'occupe qu'un très petit espace, on peut faire l'essai dans des creusets très petits, ou opérer sur une grande quantité de minerai; mais on ne peut l'employer que pour les matières sulfureuses pures ou qui ne contiennent que quelques centièmes de substances pierreuses. Avantages.

Lorsqu'on chauffe de la galène avec du fer, ce métal est transformé en protosulfure : il suit de là que pour désulfurer 1 atome de galène (2991) il faut rigoureusement 1 atome de fer (678), ou 22,6 p. 100; mais l'expérience Proportion de fer.

Digitized by Google

prouve qu'il vaut mieux en employer un peu plus, et qu'on peut même sans inconvénient en élever la proportion à 30 p. 100. Le fer doit être en limaille très propre ou en petits fils découpés. On met le mélange dans un creuset qui en soit rempli aux trois quarts tout au plus; on recouvre le mélange d'une légère couche de sel marin, ou de carbonate de soude, ou de flux noir; on ferme le creuset avec un couvercle non luté, et l'on donne à la fin un fort coup de feu. Quand le creuset est refroidi on le casse, et l'on trouve au fond un culot métallique qui paraît homogène au premier aspect, mais qui se partage en deux parties distinctes sous le marteau : la partie inférieure est du plomb pur bien ductile, et la partie supérieure est une matte très fragile, couleur de bronze foncé, et légèrement magnétique. On détache cette matte du culot à petits coups de marteau, et quand ce culot est bien net on le pèse. Il est bon aussi de pulvériser la matte et de passer la poussière au tamis de soie pour en extraire les petits globules de plomb qu'elle retient quelquefois.

Opération.

Produit.

La galène à peu près pure produit par ce moyen 0,72 à 0,79 de plomb; il y a donc une perte assez considérable. Cette perte est due tout entière à la volatilisation. Nous nous en sommes assuré en faisant des essais dans des creusets brasqués, et en pesant le plomb et la matte; la diminution de poids a varié de 0,11 à 0,14 : or ce déficit représente le plomb et le soufre volatilisés. Il ne paraît pas possible d'éviter cette volatilisation, probablement parce que la galène commence à se sublimer à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour que le fer en opère la désulfuration. L'expérience a montré qu'il y a de l'avantage à élever rapidement la chaleur.

Perte.

Galènes impures.

On peut essayer par ce moyen les galènes antimoniales et mélangées de pyrites; mais alors il faut employer une quantité de fer suffisante pour décomposer le sulfure d'antimoine et pour ramener la pyrite au *minimum* de sulfuration. — Si la galène était mélangée de blende, celle-ci resterait pour la plus grande partie dans la matte, parce qu'elle n'est décomposée par le fer qu'à une très haute

Digitized by Google

température. La blende étant infusible par elle-même, sa présence diminue beaucoup la fusibilité des mattes; et si elle s'y trouvait en forte proportion, elle pourrait même les empêcher d'entrer en pleine fusion. Dans ce cas il pourrait être bon d'ajouter au minerai à essayer une certaine quantité de protosulfure de fer avec le fer métallique.

Tous les métaux se trouvant au *minimum* de sulfuration dans les mattes qui proviennent des travaux métallurgiques, il faut beaucoup moins de fer pour faire l'essai de ces mattes que pour les minerais : pour les mattes plombeuses très riches, dans lesquelles le plomb lui-même est à l'état de sous-sulfure, 10 à 12 p. 100 suffisent. On peut sans inconvénient employer un petit excès de fer; mais si l'on en mettait une proportion beaucoup plus forte que celle qui est nécessaire pour opérer la désulfuration, la matte contiendrait une grande partie de ce métal à l'état de simple mélange; elle perdrait sa liquidité, et par suite elle pourrait retenir du plomb en grenailles. Il y a un moyen d'éviter l'excès de fer, que nous ferons connaître un peu plus loin. Mattes.

4°. *Fusion avec du carbonate de soude ou du flux noir et du fer métallique.* — Nous avons vu que lorsqu'on chauffe, sans le contact de l'air, de la galène avec un flux alcalin, les scories contiennent un sulfure double de métal alcalin et de plomb; si l'on projette du fer dans cette scorie pendant qu'elle est en fusion, ce métal en sépare le plomb, et reste dans la nouvelle scorie combiné avec le soufre du sulfure de plomb et avec le sulfure alcalin. Les matières terreuses, lorsque le minerai en contient, se dissolvent dans l'alcali, ou s'y tiennent en suspension sans détruire sa liquidité. On voit, d'après cela, qu'on peut faire l'essai de toutes les matières sulfureuses avec toute l'exactitude que ce genre d'essai comporte, en les fondant avec un mélange de flux alcalin et de fer métallique. On peut se servir, pour flux alcalin, soit de carbonate de soude, soit de flux noir, et il faut en employer d'autant plus que la matière à essayer est plus mélangée de substances terreuses : 2 p. sont presque toujours plus que suffisantes pour des Flux.

Digitized by Google

matières pauvres, et conviennent pour tous les cas, parce qu'un excès de flux ne diminue pas la quantité de plomb que donnent les matières riches; néanmoins pour celles-ci il est plus commode de n'en employer qu'une demi-partie.

Fer. Quant au fer, il ne sert qu'à séparer le plomb de la portion du sulfure qui a été dissoute, mais non décomposée par l'alcali : on conçoit d'après cela qu'il en faut beaucoup moins pour opérer la désulfuration complète que si on l'employait seul. L'expérience a appris qu'on obtient le *maximum* de produit pour de la galène pure, avec

| | | |
|---|---|---|
| 2 flux noir ou carbonate de soude. | at. | 0,10 à 0,12 de fer |
| 1 ..... ..... | | 0,20 |
| 0,50..... | | 0,25 à 0,30 |

Quand on se sert de flux noir et que le fer est en limailles, il y aurait de l'inconvénient à employer une trop grande quantité de celle-ci, surtout si l'on chauffait fortement l'essai, parce qu'alors le culot de plomb pourrait être ferreux; mais quand on fait usage de carbonate de soude, et quel que soit le flux, quand on substitue des petits clous à la limaille, l'excès de fer n'a plus le même inconvénient, et il a au contraire l'avantage d'assurer la désulfuration complète. Voici ce qui arrive dans les deux cas. La portion de limaille de fer mêlée avec le carbonate de soude, qui n'est pas sulfurée par la matière plombeuse, est amenée à l'état d'oxide par l'acide carbonique du carbonate alcalin, et reste combinée ou suspendue dans la scorie; en sorte que si la proportion du fer n'est pas par trop exagérée, il ne s'en mélange pas du tout avec le plomb. Quand on se sert de flux noir la même oxidation n'a pas lieu, à cause de la présence du charbon, et il peut se faire qu'une partie de la limaille non sulfurée et qui est simplement tenue en suspension dans le flux, traverse ce flux et tombe avec les grenailles de plomb au fond du creuset; mais si au lieu de limaille on emploie des petits clous, ceux-ci sont rongés à leur surface par le sulfure de plomb sans changer de forme et sans se ramollir, et après l'essai on les retrouve implantés à la surface du culot de plomb; de telle manière qu'on peut les

Digitized by Google

en détacher très facilement, et qu'il ne reste pas la plus petite trace de fer dans le plomb.

Il y a encore un autre moyen de désulfurer le plomb par le fer, et d'éviter en même temps le mélange des deux métaux. Ce moyen consiste à mêler la matière plombeuse avec du flux noir ou avec du carbonate de soude seulement, et à se servir, pour fondre le mélange, de creusets de fer ou de fonte ronds et de même grandeur que les creusets de terre ordinaires. Nous l'avons souvent employé pour faire l'essai de galènes riches en argent, et aussi pour décomposer le séléniure de plomb natif et en extraire le sélénium, qui se trouve alors tout entier dans les scories, combiné avec du fer et avec l'alcali. — On chauffe graduellement la matière plombeuse mêlée avec son poids de flux noir ou de carbonate de soude; et aussitôt que la fusion est complète, on coule le tout dans une lingotière ou dans une cuillère à pot bien décapée : le culot de plomb se détache aisément de la scorie, et l'on concasse celle-ci pour en extraire les grenailles qu'elle peut contenir. On peut faire successivement un assez grand nombre d'opérations dans le même creuset sans le laisser refroidir; mais au bout de quelque temps il se recouvre d'une couche de battitures qui finissent par s'en détacher et se mêlent avec le flux, auquel elles font perdre sa liquidité. Quand les choses sont arrivées à cet état, on plonge le creuset rouge dans de l'eau, on le retire, on le frappe avec un marteau et on l'écure avec du sable : ordinairement on le décape très promptement et très facilement de cette manière. Lorsqu'il reste quelques taches dans l'intérieur, on y verse de l'acide muriatique qu'on fait chauffer pendant quelques instans, et on le plonge de nouveau dans l'eau : il est alors parfaitement net, et il peut servir pour de nouvelles opérations. La fusion dans les creusets de fer est le mode d'essai qui donne la plus forte proportion de plomb, et il convient particulièrement pour faire l'essai des matières plombeuses sulfurées peu mélangées de pierres et très riches en argent.

Creusets de fer.

Opération.

5°. *Fusion avec du flux noir ou du carbonate de*

Digitized by Google

*soude, et de l'oxide de fer ou de l'oxide de zinc.* — L'oxide de fer et l'oxide de zinc étant facilement réductibles par le charbon, on conçoit que le mélange de ces oxides et du flux noir équivaut à un mélange de fer ou de zinc métallique et de carbonate de potasse, et par conséquent que ces mélanges sont aussi propres l'un que l'autre à opérer la désulfuration des matières plombeuses. Effectivement lorsqu'on fond ensemble

Flux noir.

Fer.

| | | |
|---|---|---|
| | $10^g$ | de galène pure |
| | 10 à 20 | de carbonate de soude |
| | 3 | de battitures de fer en poudre |
| et | 0,5 | de charbon |

on obtient $7^g$,6 de plomb, et une scorie brune très fluide qui ne retient pas de grenailles.

Zinc.

L'oxide de zinc produit également bien la désulfuration, et si l'on n'en emploie pas trop, comme il ne se volatilise que peu de zinc, il ne se perd que peu de plomb; mais il est nécessaire d'ajouter à la matière plombeuse 2 parties de flux noir pour que la scorie soit bien fluide, parce que le sulfure de zinc est très peu fusible.

| | |
|---|---|
| $10^g$ | de galène pure |
| 20 | de flux noir |
| 3 | d'oxide de zinc |

Carbonate de soude.

ont donné, dans une expérience, $7^g$,8 de plomb, et une scorie couleur de tartre brut, bien fusible.

On peut employer l'oxide de fer et l'oxide de zinc avec du carbonate de soude seulement, sans mélange de charbon. Il paraît que la présence de l'alcali détermine entre les oxides et la galène une réaction qui n'a pas lieu sans cela.

La galène pure donne avec 1 p. de carbonate de soude, et 0,1 à 0,3 de battitures de fer, 0,73 à 0,74 de plomb, et une scorie brune un peu bronzée. — Avec 1 partie de carbonate de soude et 0,10 d'oxide de zinc elle donne jusqu'à 0,77 de plomb et une scorie compacte, brune, bien fusible; mais lorsqu'on emploie une plus forte proportion d'oxide de zinc ou d'oxide de

Digitized by Google

fer les scories deviennent pâteuses et retiennent des grenailles de plomb, à moins qu'on n'augmente en même temps la proportion du carbonate alcalin.

On obtient le même résultat en substituant le peroxide de manganèse aux deux oxides dont il vient d'être question. Les scories sont brunes et bien fusibles quand le mélange contient huit fois au moins autant de carbonate de soude que d'oxide de manganèse. Manganèse.

6°. *Fusion avec du flux noir et du protosulfure de fer ou du sulfure de zinc.* — Le sulfure de fer et le sulfure de zinc sont en partie décomposés par les carbonates alcalins, de telle sorte qu'une portion du fer ou du zinc est mise à nu, et qu'il se produit une combinaison de sulfure alcalin et de sulfure de fer ou de sulfure de zinc. La portion de métal mise à nu est oxidée par l'acide carbonique du carbonate alcalin lorsqu'il n'y a pas de charbon, et reste à l'état métallique quand il y a présence d'un réductif, comme dans le flux noir; mais dans l'un et l'autre cas elle réagit sur le sulfure de plomb, et en sépare le plomb à l'état métallique. S'il y a excès de fer métallique, d'oxide de fer ou d'oxide de zinc, comme ces substances sont dans un état de division extrême, elles restent en suspension dans le flux, et ne se mêlent pas avec le plomb; s'il y a excès de zinc métallique il se volatilise. On conçoit d'après cela que la fusion avec un flux alcalin (carbonate de soude ou flux noir) et du protosulfure de fer ou du sulfure de zinc, peut être un bon mode d'essai pour les matières plombeuses sulfurées. Effectivement

| | | |
|---|---|---|
| | 10g | de galène pure |
| | 10 | de flux noir |
| et | 5 | de protosulfure de fer artificiel |

donnent très facilement 7g,7 à 7g,8 de plomb. La fusion a lieu sans bouillonnement et sans boursouflement, et la scorie est compacte, un peu cristalline, et d'un noir métalloïde.

On obtient la même proportion de plomb en substituant de la blende au protosulfure de fer; mais quand

Digitized by Google

on n'emploie que 1 p. de flux noir la scorie est pâteuse et contient souvent des grenailles de plomb. Il faut doubler la proportion du flux pour éviter cet inconvénient.

Mattes. Ces résultats font voir qu'il est tout-à-fait superflu d'employer du fer pour essayer les mattes résultant des travaux métallurgiques, qui contiennent beaucoup de sulfure de fer ou de sulfure de zinc, et qu'en fondant ces mattes avec 1 ou 2 p. de flux noir on doit en extraire presque totalement le plomb qu'elles contiennent. — Ils montrent encore que pour faire l'essai d'une galène très mélangée de blende on peut se contenter de la fondre avec 2 p. de flux noir, sans addition de fer.

Galène zincifère.

Galène pyriteuse. Le même moyen ne réussirait pas pour l'essai d'une galène très mélangée de pyrite ferrugineuse, parce que celle-ci donne naissance, avec les alcalis, à une grande quantité de sulfure alcalin qui non-seulement retient en combinaison le sulfure de fer amené au *minimum* de sulfuration par l'alcali, mais qui a encore la faculté de dissoudre beaucoup de sulfure de plomb; aussi n'obtient-on alors que très peu de plomb métallique. Par exemple

10$^{g}$ de galène
10 de flux noir
et 5 de pyrites naturelles

ne donnent que 3$^{g}$,8 de plomb. La fusion a lieu sans boursouflement; les scories sont très fluides, cristallines et d'un noir métalloïde bronzé. Lorsqu'il y a mélange de pyrites il est donc nécessaire d'employer du fer métallique pour faire l'essai; la proportion de ce métal doit varier avec celle de la pyrite, et elle doit être telle qu'elle soit au moins suffisante pour ramener celle-ci à l'état de protosulfure.

7°. *Fusion avec un mélange de carbonate de soude et de nitre.* — Nous avons vu (page 672) que lorsque le nitre agit sur la galène il transforme tout le soufre en acide sulfurique avant d'oxider le plomb, et que par suite, si on l'emploie en quantité convenable, il peut servir à désulfurer les matières plombeuses. Pour éviter les pertes

Proportion de flux

Digitized by Google

qui pourraient être occasionées par les projections, l'expérience a appris qu'il fallait mêler la matière à essayer avec 2 p. de carbonate de soude, et elle a appris également que pour extraire de la galène la plus grande proportion possible de plomb, il fallait employer 0,30 à 0,40 de nitre.

Ce mode d'essai ne convient pas lorsqu'on a pour but de doser le plomb, parce qu'il donne des résultats très variables, et que ces résultats fussent-ils constans, on ne pourrait parvenir à obtenir le *maximum* de produit qu'une matière plombeuse est susceptible de fournir, qu'en cherchant par tâtonnement la proportion de nitre strictement nécessaire pour cela. Mais c'est au contraire un procédé excellent, et dont nous recommandons l'usage, pour essayer les matières plombeuses sulfurées, lorsqu'on a pour but principal de déterminer la proportion de l'argent qu'elles contiennent. La fusion a lieu facilement, promptement, sans boursouflement; les scories sont très liquides et ne retiennent pas de grenailles. On doit chercher à employer dans chaque cas particulier la proportion de nitre propre à donner le plus de plomb possible; mais il est surtout essentiel que cette proportion soit assez grande pour qu'il ne reste pas de sulfure dans les scories, sans quoi celles-ci pourraient retenir une quantité notable d'argent. Il n'y aurait au contraire aucun inconvénient, quant au dosage de l'argent, à mettre un excès de nitre; on aurait à la vérité moins de plomb, mais il serait plus pur, et il contiendrait toujours tout l'argent. Avantages.

*Galènes antimoniales.* — Les matières plombeuses sulfurées contiennent très souvent du sulfure d'antimoine en combinaison. — Ces matières se comportent alors dans les essais par *voie sèche* d'une manière particulière que nous devons faire connaître. On peut en extraire à volonté soit du plomb presque pur, soit du plomb contenant la plus grande partie de l'antimoine. — Pour en extraire du plomb à peu près pur il faut les fondre avec 3 à 4 p. de carbonate de soude; alors l'antimoine reste dans la scorie, partie à l'état de Carbonate de soude.

Digitized by Google

sulfure, partie à l'état d'oxide, et la présence de l'antimoine fait que cette scorie ne retient presque pas de plomb. Si l'on substituait le flux noir au carbonate de soude le plomb qu'on obtiendrait contiendrait beaucoup d'antimoine, parce qu'alors ce métal ne pourrait pas rester
Fer. combiné à l'état d'oxide dans les scories. — Mais pour séparer de la matière à essayer la plus grande proportion possible d'antimoine avec le plomb, il est nécessaire d'avoir recours à l'action du fer métallique. On peut employer le fer métallique, soit seul, soit mêlé avec du flux noir : dans l'un et l'autre cas il faut que la proportion en soit rigoureusement déterminée par tâtonnement : si l'on n'en mettait pas assez il resterait de l'antimoine dans la scorie ; si l'on en mettait trop il se formerait de l'antimoniure de fer qui se séparerait assez bien de la matte, mais qui serait en partie imbibé dans le plomb.

Les expériences suivantes, qui ont été faites sur un sulfure double artificiel composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Sulfure de plomb..... | 2991 | — | 1 at |
| | ——— d'antimoine... | 2216 | — | 1 |
| ou | Plomb..... | 0,498 | — | 1 at |
| | Antimbine..... | 0,310 | — | 2 at |
| | Soufre..... | 0,192 | — | 4 |

éclaireront ce que nous venons de dire et montreront ce qu'on doit faire dans chaque cas particulier.

10g de sulfure double
et 40 de carbonate de soude

ont donné 4g,8 de plomb ductile et une scorie cristalline couleur chocolat clair.

10g sulfure double
20 flux noir

ont donné 5g,7 de plomb demi ductile, à cassure lamellaire cristalline, et qui devait contenir au moins 0g,7 d'antimoine.

10g sulfure double
20 flux noir
1 fer métallique

Digitized by Google

ont donné 6 grammes de plomb très cassant, à cassure lamellaire éclatante.

| | | |
|---|---|---|
| 10g | sulfure double..... | 1gr |
| 3,3 | fer métallique..... | 4 |

ont donné un alliage de plomb et d'antimoine pesant 7g,5, cassant, cristallin, à grandes lames, et une matte cristalline couleur bronzée. La désulfuration a été complète dans cette expérience, parce qu'on avait employé précisément la quantité de fer nécessaire pour former avec le soufre un protosulfure; la perte est due tout entière à la volatilisation.

| | |
|---|---|
| 10g | sulfure double |
| 4,5 | fer métallique |

ont donné un culot qui s'est partagé en trois parties: la partie supérieure était une matte ferreuse couleur bronzée; la partie moyenne pesait 3g,2; elle était grise, compacte et très cassante, ce devait être de l'antimoniure de fer; enfin la partie inférieure était demi ductile, et pesait 5g,3: c'était du plomb un peu antimonial et un peu ferreux.

Grillage et flux noir.

On pourrait encore faire l'essai des matières sulfurées antimoniales pour en extraire en même temps le plomb et l'antimoine, en les soumettant d'abord au grillage et les fondant ensuite avec 2 p. de flux noir. Ce moyen serait même très bon, parce que le sulfure d'antimoine se désulfure complètement par le grillage sans qu'il se produise d'acide sulfurique, et qu'en fondant la matière grillée avec du flux noir seulement, on n'aurait pas à craindre la formation de l'antimoniure de fer; mais malheureusement l'opération du grillage est longue et embarrassante.

Nitre.

Enfin en fondant un sulfure de plomb antimonial avec du carbonate de soude et une proportion convenable de nitre, on peut en séparer du plomb absolument pur, et alors tout l'antimoine se trouve dans la scorie à l'état d'acide antimonique, et le soufre à l'état d'acide sulfurique. Lorsque la matière essayée contient de l'argent, ce métal s'allie en totalité avec le plomb, et il n'en reste pas dans les scories; tandis que quand celles-ci renfer-



Digitized by Google

ment du sulfure d'antimoine elles en retiennent toujours une quantité considérable. Sous ce rapport ce procédé est donc préférable à tous les précédens.

Réactifs. III^e CLASSE. — Pour essayer les matières de cette classe il faut nécessairement employer un réductif; mais si l'on employait ce réductif seul, les sulfates, les séléniates et les arséniates produiraient des sulfures, séléniures et arséniures et non du plomb pur; l'action d'un autre réactif est donc nécessaire pour enlever au plomb le soufre, le sélénium et l'arsenic, avec lesquels il est combiné. On a le choix entre deux réactifs; savoir, les carbonates alcalins ou le fer métallique, pour les sulfates et les séléniates; mais il faut nécessairement employer le fer pour les arséniates et les arsénites, parce que les alcalis n'ont absolument aucune action sur les arséniures métalliques.

Dans tous les cas on fait usage du flux noir, qui fournit le réductif pour les oxides et le fondant pour les substances terreuses. On y ajoute du fer lorsqu'on a à essayer des arséniates ou des arsénites; mais on peut à volonté employer ou ne pas employer ce métal quand on opère sur des sulfates ou sur des séléniates.

Flux noir et fer. Quand on se sert d'un mélange de flux noir et de fer l'essai se fait absolument de la même manière que celui des sulfures, et l'on doit, comme pour ceux-ci, proportionner la quantité de fer à la quantité de soufre, etc., contenue dans la matière à essayer. Pour les sulfates et les séléniates, le sulfure et le séléniure de fer qui se forment restent combinés dans les scories avec du sulfure et du séléniure alcalin; mais il n'en est pas de même pour les arséniates et arsénites; l'arséniure qui se produit ne se mêle ni au plomb ni à la scorie, et donne naissance à une matte cassante qui adhère légèrement au culot de plomb.

Flux noir pur. Lorsqu'on n'emploie que le flux noir, on peut procéder de trois manières: 1°. on fait fondre la matière dans un creuset avec 4 p. au moins de flux noir ordinaire, ou 2 à 3 p. seulement d'un flux plus chargé de charbon: alors, comme dans l'essai des sulfures, l'excès de

Digitized by Google

charbon détermine la formation d'une grande quantité de sulfure ou de séléniure alcalin, et par suite la désulfuration du plomb. 2°. On fond avec une proportion de flux noir telle qu'elle ne renferme que la quantité de charbon strictement nécessaire pour réduire l'oxide de plomb seulement, ou avec un mélange de carbonate de soude et de charbon équivalent; alors on a exactement tout le plomb. Ainsi le sulfate de plomb pur fondu avec 1 p. de carbonate de soude et 0,04 de charbon en poudre donne 0,66 de plomb; mais pour pouvoir employer ce moyen il faut connaître d'avance la composition et la richesse de la matière, et alors l'essai par *voie sèche* n'est utile que pour doser l'argent que ces matières contiennent toujours. 3°. Enfin on fond avec 1 à 2 p. de flux noir, dans un scorificatoire, sous une moufle ouverte, pour que l'air puisse y avoir facilement accès; il arrive alors que les sulfates et séléniates sont amenés à l'état de sulfure et de séléniure par le charbon, et qu'ensuite les choses se passent comme lorsqu'on traite les sulfures et séléniures par le carbonate de soude en vase ouvert.

*Observation.* — Comme les essais de plomb ne donnent jamais de produits constans, et que ces produits varient non-seulement selon l'intensité de la chaleur et la manière dont on l'applique, mais encore selon une multitude de circonstances, lorsqu'on veut en obtenir des résultats comparables, et qui ne puissent pas induire en erreur, il est nécessaire de les faire tous dans le même fourneau, et toujours de la même manière; et en outre il est indispensable de les vérifier en répétant chacun d'eux au moins une fois: on ne s'écarte jamais de ces règles dans les usines bien dirigées. Vérification.

Lorsqu'on tient à extraire d'une substance la plus grande proportion de plomb possible par *voie sèche*, si la nature de cette substance n'est pas bien connue, on ne peut parvenir à ce résultat qu'en recherchant par tâtonnement la meilleure proportion des réactifs qu'on a jugé convenable d'employer. Pour peu qu'on ait d'habitude, Correction.



Digitized by Google

on arrive à connaître cette proportion à l'aide de deux à trois expériences; mais dans tous les cas, quelle que soit la quantité de plomb produite par l'essai, on doit toujours la regarder comme inférieure de quelques centièmes au moins à la quantité contenue dans la substance soumise à l'expérience.

*Essai par voie humide.* — Il est souvent possible de déterminer, au moyen de quelques opérations très simples de la *voie humide*, la proportion de plomb contenue dans une substance, d'une manière plus exacte et presque aussi expéditive que par la *voie sèche*. En voici quelques exemples.

Carbonate. Phosphate. Arséniate.

1°. Si l'on avait un schlich composé de carbonate, de chloro-phosphate et de chloro-arséniate de plomb, mélangé de baryte sulfatée, de quarz et d'autres substances pierreuses inattaquables par les acides, on porphyriserait ce schlich, on le traiterait par l'acide acétique, qui dissoudrait le carbonate de plomb seul, et l'on aurait la proportion de ce carbonate en pesant le résidu bien desséché. Puis on traiterait ce résidu par l'acide nitrique pur et bouillant; le chloro-phosphate et le chloro-arséniate se dissoudraient, et l'on en déterminerait la proportion par différence, en pesant le nouveau résidu insoluble après l'avoir bien lavé, etc.

Galène.

2°. La *galène* a très souvent pour gangue des pierres calcaires à peu près pures. On en sépare très facilement ces gangues au moyen de l'acide acétique, parce que cet acide dissout le carbonate de chaux même à froid, et n'agit aucunement sur le sulfure de plomb. Si le calcaire était argileux l'argile resterait avec la galène; alors on dessécherait le mélange, on le peserait, et on le traiterait par l'acide nitrique, comme dans le cas suivant.

Schlichs.

3°. Les *schlichs de galène* qui proviennent des roches primitives, des grès, etc., ne contiennent que des pierres inattaquables par les acides. Lorsqu'ils ne renferment pas de blende ni de pyrites, du moins en quantité notable, on en fait aisément l'essai en les traitant par l'acide nitrique pur; mais il faut agir avec quelque précaution.

Digitized by Google

Si l'acide était concentré, ou si, étant d'une force médiocre, on chauffait fortement, il se formerait beaucoup de sulfate de plomb qui resterait avec la gangue, et l'on ne pourrait pas déterminer la proportion de la galène par différence, en pesant la partie insoluble; mais si après avoir humecté les schlichs d'un peu d'eau on verse dessus de l'acide nitrique peu à peu, jusqu'à ce que l'action commence, et si ensuite on chauffe à une chaleur très douce en agitant fréquemment, la dissolution du sulfure s'opère sans qu'il se forme une quantité importante de sulfate. Dès qu'on n'aperçoit plus aucune trace de substance métallique on doit se hâter d'arrêter l'opération. On étend d'eau, on décante, on dessèche le résidu, on le grille pour faire brûler le soufre; puis on le pèse, et d'après cela on conclut le poids de la galène dissoute. Quand on tient à une grande exactitude ou quand on craint qu'il ne se soit formé une quantité notable de sulfate de plomb, on fait bouillir le résidu grillé avec une dissolution de potasse caustique, pour dissoudre ce sulfate; on lave à grande eau, on dessèche et l'on pèse. Un ouvrier intelligent parvient bientôt à exécuter ce procédé avec beaucoup d'exactitude et sans qu'il ait besoin d'employer la potasse. On doit le préférer à la *voie sèche* toutes les fois qu'on veut comparer d'une manière rigoureuse la richesse d'un minerai avec les produits qu'il donne en grand.

4°. Les *alquifoux du commerce* sont analogues par leur composition aux schlichs dont nous venons de parler; mais en outre ils contiennent souvent du carbonate de plomb. On détermine la proportion de celui-ci par le moyen de l'acide acétique; puis on traite le résidu par l'acide nitrique, etc. Alquifoux.

5°. On analyse les minerais qui contiennent des gangues pierreuses mêlées de pyrites de fer et de blende, en les faisant bouillir avec de l'acide muriatique concentré, jusqu'à ce que toute la galène soit transformée en chlorure, et lavant à grande eau pour dissoudre ce chlorure. Le procédé est très exact lorsqu'il n'y a pas de blende, ou lorsque Schlichs pyriteux et blendeux.

Digitized by Google

celle-ci est très peu ferrugineuse ; mais quand il y a mélange de blende noire, l'acide muriatique en dissout une certaine quantité d'autant plus considérable que la blende est plus ferrugineuse, et alors le résultat n'est qu'approximatif.

Divers produits. Oxide.

6°. Au moyen de l'acide acétique on peut séparer l'oxide de plomb d'un grand nombre de substances quand il est simplement mélangé avec ces substances. Par exemple, en traitant par l'acide acétique les sulfures grillés, les fumées de plomb, les litharges impures, le minium mêlé par fraude avec de la brique pilée, etc., on dissout l'oxide de plomb, et il reste du sulfate, du sulfure non grillé, de l'argile, etc.

Scories silicatées.

7°. Enfin lorsque les *scories de plomb* silicatées sont attaquables par les acides, ce qui est le cas le plus ordinaire, on peut découvrir la plus petite quantité de plomb qu'elles contiennent en les traitant par l'acide nitrique ou par l'eau régale, après les avoir bien porphyrisées, filtrant et lavant à grande eau, et en précipitant ensuite le plomb contenu dans la dissolution, par le moyen de l'hydrogène sulfuré.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XXVI.

## DE L'ARGENT.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

L'argent était connu dès les temps les plus reculés. — Ce métal est d'un blanc pur. Quand il a été poli il jouit d'un éclat presque aussi grand que l'acier. Précipité d'une dissolution par un autre métal il se présente sous la forme d'une éponge d'autant plus volumineuse que la dissolution est plus étendue ; cette éponge est composée de petits grains cristallins d'un blanc mat, et non adhérens entre eux, qui s'aplatissent en lamelles, et prennent un grand éclat sous le brunissoir. — L'argent cristallise en octaèdres, en cubes, etc. — Il n'a ni odeur ni saveur. — Il est un peu plus dur que l'or, et un peu moins dur que le cuivre. Après l'or il est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Il a besoin plus que l'or d'être recuit pour conserver sa ductilité. Il est plus tenace que ce métal, mais il ne tient que le quatrième rang par rapport à cette propriété. Un fil de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 85 kilog. pour se rompre. — Il est un peu moins lourd que le plomb. Sa densité est de 10,4743 lorsqu'il a été simplement fondu, et de 10,542 lorsqu'il a été fortement écroui. — De 0° à 100° il se dilate de $\frac{1}{500}$ en longueur. Caractères.

Il entre en fusion à la température de 22° du pyromètre de Wedwood, ou de 999° cent., selon M. Prinsep, il ne commence à se ramollir qu'à la chaleur orange vif. — Il est très peu volatil ; cependant il émet déjà des vapeurs à la température des fourneaux de coupelle, Fusibilité. Volatilité.

Digitized by Google

puisqu'on trouve toujours une certaine quantité d'argent dans les poussières qui résultent de la condensation des fumées; mais cette quantité est extrêmement petite. Chauffé au milieu de la brasque de charbon dans des fours à porcelaine, il perd environ 0,005 de son poids, c'est-à-dire un peu moins que le cuivre ; mais lorsqu'on le soumet à une température extrêmement élevée, soit à l'aide d'une lentille, soit à l'aide du chalumeau à gaz oxigène, il se volatilise rapidement, et ses vapeurs s'enflamment.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul oxide d'argent. — Ce métal ne s'oxide ni dans l'air sec ni dans l'air humide à la température ordinaire. Il se ternit à la longue, mais c'est par l'effet des vapeurs sulfureuses. L'argent en éponge a la propriété de devenir incandescent dans le gaz hydrogène à la chaleur de 120 à 130°, mais sans brûler. M. Lucas a fait voir que lorsqu'on le tient en fusion au contact de l'air il absorbe une petite quantité d'oxigène; mais il l'abandonne en totalité par le refroidissement spontané, ou dès qu'on le plonge dans l'eau. M. Gay-Lussac a trouvé que la quantité d'oxigène absorbée peut être de vingt-deux fois au moins le volume du métal. Il suffit d'une très petite quantité de cuivre ou d'or pour lui faire perdre la propriété d'absorber ainsi de l'oxigène. Au contraire lorsqu'on soumet au grillage un alliage d'argent et de cuivre, l'oxide de cuivre qui se forme entraîne avec lui une proportion très notable d'oxide d'argent. La vapeur d'argent s'oxide dans l'air, au moins en partie; il brûle avec une flamme verdâtre lorsqu'on le soumet au chalumeau à gaz oxigène, avec l'action d'une forte batterie électrique.

Air.

L'argent ne décompose l'eau dans aucune circonstance, et il n'est attaqué que par un petit nombre d'acides. — L'acide nitrique le dissout très bien, même à froid, avec dégagement de gaz nitreux très pur. — L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas; mais l'acide concentré et bouillant le dissout, avec dégagement de gaz acide sulfureux. — L'acide phosphorique ne l'attaque que par

Eau.

Acides.

Digitized by Google

*voie sèche.* — L'acide arsénique solide, à l'aide d'une chaleur suffisante, l'oxide et le transforme en arséniate, avec dégagement d'acide arsénieux. — L'acide muriatique concentré et chaud agit sensiblement sur l'argent, surtout s'il est mis en contact avec du platine; il y a dégagement de gaz hydrogène et formation de sous-chlorure. L'eau régale le convertit rapidement en chlorure. Il en est de même d'un mélange d'acide muriatique et d'acide arsénique; dans ce cas il se dépose de l'arsénic métallique. — Les acides végétaux sont sans action sur l'argent.

Les alcalis caustiques, les carbonates, les nitrates alcalins et le chlorate de potasse ne l'attaquent que d'une manière presque insensible lorsqu'il est parfaitement pur; mais quand il est allié avec des métaux oxidables, avec du cuivre par exemple, il s'en oxide une quantité souvent très considérable. Alcalis. Sels.

A l'aide de la chaleur l'argent très divisé ramène à l'état de protoxide, en s'oxidant, le deutoxide de cuivre, le minium, l'oxide puce de plomb, le deutoxide et le peroxide de manganèse. Si l'on chauffe jusqu'à fusion, les scories retiennent en combinaison une certaine proportion d'oxide d'argent; mais la plus grande partie est ramenée à l'état métallique, et se sépare sous forme de grenailles ou en culot. — Le même effet a lieu quand on fond de l'argent avec du sulfate de cuivre, du sulfate de plomb, du nitrate de cuivre, du nitrate de plomb, et avec divers autres sulfates ou nitrates métalliques. — L'argent s'oxide encore, du moins partiellement, quand on le chauffe avec du borax, du sel de phosphore, etc., au dard extérieur du chalumeau. — Selon M. Wœhler, l'argent se dissout à chaud dans les dissolutions de sulfate de protoxide de fer. Dans cette circonstance l'argent s'oxide à la faveur de l'air que le sel de fer absorbe; mais par le refroidissement de la liqueur il se précipite presqu'en totalité à l'état métallique. Oxides. Sels métalliques.

L'argent se combine directement avec le soufre, le sélénium, le phosphore et l'arsenic. A l'aide de la chaleur il décompose le gaz hydrogène sulfuré : ce gaz le Haloïdes sulfurans.

Digitized by Google

noircit même à la température ordinaire. Les persulfures alcalins le transforment aussi en sulfures, tant par la *voie humide* que par la *voie sèche*. Plusieurs persulfures métalliques, par exemple les pyrites de fer, le sulfurent également. Il n'est pas attaqué par la galène. — Mis en contact à chaud avec le chlore gazeux il l'absorbe lentement; il est attaqué aussi par le chlore liquide. Le sel marin en dissolution concentrée peut en dissoudre une certaine quantité; il se forme un chlorure double cristallin d'argent et de sodium, et la liqueur devient alcaline. Les protochlorures de cuivre et de fer le convertissent à la longue en sous-chlorure par *voie humide*. En général il a une grande affinité pour le chlore, et il se combine avec ce corps dans un grand nombre de circonstances. — Il se combine directement avec le brôme et avec l'iode. Il ramène le deutoiodure de mercure à l'état de protoiodure en lui enlevant la moitié de l'iode qu'il contient. — Il peut se combiner avec le carbone et avec le silicium. — L'argent s'allie avec un grand nombre de métaux, mais non pas avec tous; ainsi il refuse de se combiner avec le fer et avec le cobalt. — L'atome d'argent pèse 1351,607. Ag.

Chlorurans.

Métaux.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

Caractères.

L'*oxide d'argent* est d'un brun olivâtre foncé ou d'un gris noirâtre. — Sa p. s. est de 7,145. — Il est un peu soluble dans l'eau, et sa dissolution a la réaction alcaline. Son *hydrate* est d'un brun clair. — Il est très fusible, et il agit comme fondant puissant dans ses combinaisons avec les silicates, etc. — Au chalumeau, au dard extérieur, il donne avec le borax un verre qui par le refroidissement tourne au blanc de lait ou prend les couleurs de l'opale, et avec le sel de phosphore un verre jaunâtre qui prend aussi les couleurs de l'opale; au dard intérieur il y a réduction complète, même en présence des flux. — L'oxide d'argent pur se réduit complètement

Digitized by Google

et avec la plus grande facilité à la chaleur rouge. — Il joue le rôle d'une base très forte : de tous les oxides c'est celui qui se rapproche le plus des alcalis. Il a beaucoup d'analogie avec le protoxide de plomb. Il se combine facilement avec tous les acides, et il les neutralise complètement. — Il se dissout dans la crème de tartre. En général il décompose en partie les phosphates, les arséniates, les chrômates et les chlorures. Il les décompose en totalité lorsqu'il est dissous dans l'ammoniaque. — Il ne se combine pas avec les alcalis fixes; mais il est très aisément soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque. — Il se combine avec plusieurs oxides métalliques, entre autres avec ceux de plomb, de cuivre et de manganèse, ainsi qu'avec leurs silicates; alors il cesse d'être réductible par la chaleur, du moins en totalité. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Argent.. | 0,9311 | — | 100 | $\dot{A}g$ |
| Oxigène.. | 0,0689 | — | 7,3986 | |

On l'obtient en précipitant le nitrate d'argent par un alcali fixe caustique ou par l'eau de chaux en excès, lavant à grande eau, et desséchant au-dessous de la chaleur rouge. Préparation

Selon Ritter, lorsqu'on décompose par la pile une dissolution d'argent faible il se dépose au pôle positif un oxide qui contient deux fois autant d'oxigène que l'oxide ordinaire.

§ 2. — Sels.

Les *sels d'argent* solubles qui contiennent un acide incolore sont eux-mêmes incolores. La plupart des sels insolubles sont incolores aussi. Il y en a cependant quelques-uns qui sont ou jaunes ou bruns. Il y a des sels d'argent qui sont parfaitement neutres. Leur saveur est acide, astringente et métallique. — La lumière noircit les sels d'argent en les réduisant en partie. Ceux que la chaleur décompose laissent pour résidu de l'argent métallique. — Les alcalis fixes caustiques et les terres alcalines précipitent les dissolutions d'argent en brun. — L'am-

Digitized by Google

moniaque ne les précipite pas ; mais elle produit des combinaisons doubles qui, quoique très faibles, peuvent être obtenues à l'état solide par évaporation. Elle dissout tous les sels insolubles, ainsi que le chlorure et le brômure, sans les altérer; par l'évaporation des dissolutions, les sels simples se reproduisent à l'état cristallin. — Les sels solubles d'argent sont précipités en blanc par les carbonates alcalins ; — en blanc caillebotté par l'acide muriatique et par tous les muriates, même en présence des substances organiques ; — en blanc par l'acide oxalique ; — en un beau jaune-serin par les phosphates alcalins ; — en blanc par les pyrophosphates alcalins ; — en brun par les arséniates alcalins ; — en jaune par les arsénites alcalins ; — en un beau rouge intense par les chrômates alcalins ; — en noir par l'hydrogène sulfuré et par les hydro-sulfates ; — en blanc par le prussiate de potasse jaune ; — et en jaune de rouille par le prussiate de potasse rouge. — Elles ne sont pas troublées par les chlorates, et elles ne sont précipitées qu'en partie par les chlorures d'oxide. — Avec le protochlorure d'étain dissous dans l'acide muriatique, il se précipite instantanément du chlorure d'argent qui se change peu à peu en argent métallique, surtout si l'on chauffe. — L'argent est précipité de ses dissolutions à l'état métallique par l'hydrogène phosphoré, par les métaux très oxidables, ainsi que par le cuivre et par le mercure. Avec le fer la précipitation est lente ; avec le mercure le précipité est un amalgame ; avec les autres métaux il n'y a jamais alliage, pas même avec le cuivre ; mais les dernières parties précipitées peuvent souvent être mélangées de petits fragmens du métal précipitant. — L'argent est précipité aussi à l'état métallique, du moins partiellement, par les sels de protoxide de fer, mais seulement à froid, et lorsque ses dissolutions sont neutres.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *séléniés*.

Caractères. *Sulfure.* — Le *sulfure d'argent* est d'un gris de plomb faiblement métallique, tendre, demi ductile, très fusi-

Digitized by Google

ble, et susceptible de cristalliser en petites aiguilles par refroidissement, indécomposable par la chaleur. Le grillage le décompose en le réduisant en argent pur, avec dégagement d'acide sulfureux; quand la température est basse il se forme une certaine quantité de sulfate. L'acide muriatique l'attaque, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. — Le gaz hydrogène le réduit aisément. — Le fer et beaucoup d'autres métaux, y compris le cuivre, en séparent l'argent à l'aide de la chaleur; le mercure le réduit par trituration à la température ordinaire. Il s'unit par fusion avec l'argent en toutes proportions. — Il se fond en toutes proportions avec les sulfures alcalins, et il se combine par *voie sèche* avec la plupart des sulfures métalliques. — Aucun chlorure pur ne l'attaque par *voie humide;* mais le bichlorure de cuivre le change en chlorure, avec formation de sulfate de cuivre, lorsqu'il y a présence de sel marin. Il se change également en chlorure quand on le laisse exposé à l'air après l'avoir mélangé avec des pyrites de fer ou du sulfate de cuivre et du sel marin. — Les alcalis le décomposent en grande partie par *voie sèche.* — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Argent... | 0,8705 | — | 100 | Ag |
| Soufre... | 0,1295 | — | 14,876 | |

On peut le préparer en combinant directement l'argent avec le soufre, ou si l'on veut l'avoir très divisé, en chauffant jusqu'à fusion un mélange d'argent, de carbonate de soude et de soufre, et lavant à grande eau. Préparation.

*Sulfate.* — Le *sulfate d'argent* cristallise en prismes déliés très brillans qui ont pour forme fondamentale un octaèdre rhomboïdal. — Il est soluble dans 87 à 88 p. d'eau pure, plus soluble dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique, très soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il se dissout également en grande proportion dans tous les acides forts et concentrés; mais l'eau le précipite en grande partie de ces dissolutions. — Il est très aisément décomposé et réduit par la chaleur. — Il contient : Caractères. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent..... | 0,7434 | — | 100 |
| Acide sulfurique.... | 0,2566 | — | 34,52 |

Digitized by Google

Sel ammoniacal. Selon M. Mitscherlich, le *sulfate ammoniacal* cristallise sous des formes qui dérivent d'un prisme droit à base carrée. Les cristaux sont inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Ils sont anhydres, et contiennent 1 atome de sulfate d'argent et 2 atomes d'ammoniaque.

*Sulfite.* — Le *sulfite d'argent* est très peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans le sulfite d'ammoniaque.

*Hyposulfate.* — L'*hyposulfate* cristallise en prismes octogones inaltérables à l'air et solubles dans 2 p. d'eau f. Il peut former avec l'ammoniaque un composé cristallisable, mais peu soluble.

*Séléniures.* — On connaît deux *séléniures d'argent.*

Caractères. 1°. Le *protoséléniure* est gris-blanc, ductile, fusible à la chaleur rouge, incomplètement décomposable par la chaleur, par le grillage, par le borax et par les alcalis. Il est susceptible de se combiner avec le fer, et alors il donne de l'argent pur avec le borax. — Il est soluble dans l'acide nitrique.

Caractères. 2°. Le *deutoséléniure* est gris, demi ductile, beaucoup plus fusible que le premier, indécomposable par la chaleur rouge, mais réductible en protoséléniure par le grillage.

Ces séléniures sont composés de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent..... | 0,7316 | — | 0,5768 |
| Sélénium.... | 0,2684 | — | 0,4232 |

*Séléniate.* — Selon M. Mitscherlich, le *séléniate d'argent* est isomorphe avec le sulfate. — Il est anhydre, et il contient :

Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide d'argent..... | 0,6463 |
| Acide sélénique..... | 0,3537 |

Sel ammoniacal. Il se combine avec l'ammoniaque. La combinaison cristallise sous des formes qui dérivent d'un prisme droit à base carrée, et qui sont isomorphes avec les cristaux de sulfate de plomb ammoniacal. Ils sont solubles dans l'eau sans décomposition, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Ils perdent de l'ammoniaque par leur exposition à l'air. Ils sont anhydres, et contiennent 2 atomes d'ammoniaque pour 1 atome de séléniate.

Digitized by Google

*Sélénite.* — Le *sélénite neutre* est blanc, un peu soluble dans l'eau b. L'acide nitrique bouillant le dissout; mais l'eau le précipite de cette dissolution. — Il est aussi fusible que le chlorure; la chaleur rouge le décompose complètement. — Il contient : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent... | 0,673 | — | 205,75 |
| Acide sélénieux.. | 0,327 | — | 100 |

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Pelletier a préparé directement un *phosphure d'argent* qui contenait 0,20 de phosphore. — Ce phosphure est blanc, cristallin, fragile, mais mou. Il est très fusible; au moment où il se solidifie il abandonne la moitié de son phosphore. Une chaleur élevée en sépare complètement le phosphore; aussi ne peut-on pas l'obtenir au moyen du mélange phosphurant.

*Phosphates.*—On connaît deux phosphates neutres d'argent isomériques, le *phosphate* et le *pyrophosphate.*

1°. Le *phosphate* est d'un très beau jaune-serin, noircissant promptement à la lumière. Il se fond à une forte chaleur rouge, et il se forme alors peu à peu une certaine quantité de pyrophosphate qui augmente sa fusibilité. Il est insoluble dans l'eau; mais les acides forts le dissolvent ou le décomposent. A l'état humide il est complètement décomposé par les muriates en dissolution. — On l'obtient en versant du phosphate de soude ordinaire dans une dissolution de nitrate d'argent; la liqueur devient très acide, et retient du phosphate en dissolution. Caractères. Préparation.

2°. Le *pyrophosphate* a été examiné par M. Stromeyer. Il est blanc, se colorant en rouge par l'action de la lumière, moins lourd que le phosphate jaune dans le rapport de 5,306 à 7,322. Il fond au-dessous du rouge, et cristallise en aiguilles par refroidissement. L'eau b. ne le dissout ni ne l'altère. — L'acide nitrique et l'acide sulfurique le dissolvent; lorsque la dissolution est faite à froid le *pyrophosphate* est précipité sans altération par l'ammoniaque; lorsqu'on fait bouillir, l'ammoniaque précipite du phosphate jaune de la liqueur. L'acide acétique ne le dissout pas. — Il est so- Caractères.

Digitized by Google

luble dans l'ammoniaque en excès, et les acides le précipitent de cette dissolution sans l'altérer. — Lorsqu'on le fait bouillir avec du phosphate de soude il se change presque instantanément en phosphate jaune. Le pyrophosphate de soude le dissout très facilement. — Quand on verse du nitrate d'argent dans un mélange de phosphate et de pyrophosphate de soude il ne se précipite de pyrophosphate d'argent qu'après que tout l'acide phosphorique a été séparé à l'état de phosphate jaune.

Composition. Ces deux phosphates ont exactement la même composition, et contiennent :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide d'argent..... | 0,765 | — | 100 | $Ag^2 P^3$ |
| Acide phosphorique. | 0,235 | — | 30,6 | |

Préparation. On obtient le pyrophosphate en précipitant le pyrophosphate de soude par le nitrate d'argent.

Lorsqu'on verse dans du nitrate d'argent une dissolution d'acide phosphorique récemment calciné, il se fait un précipité de biphosphate d'argent. — Ce sel est blanc. A 100° il devient mou et demi liquide, et à une température plus élevée il se fond en un liquide limpide qui prend l'aspect du cristal par le refroidissement. L'eau f. le décompose lentement, l'eau b. le transforme en *sesquiphosphate* qui est gris et visqueux. — Ces deux sels sont composés de :

Composition.

| | Le biphosphate. | | Le sesquiphosphate. |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent..... | 0,620 | — | 0,709 |
| Acide phosphorique... | 0,380 | — | 0,291 |

Les trois phosphates d'argent se trouvent souvent mélangés ensemble.

Composition. *Arséniure.* — L'*arséniure d'argent* composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Argent... | 0,852 | — | 100 | — | $2^{at}$ |
| Arsenic... | 0,148 | — | 17,37 | — | 1 |

Caractères. est d'un gris foncé, mat, cassant; sa structure est cristalline et aiguillée. Il prend l'éclat métallique et le beau blanc de l'argent par le frottement. — Il est très fusi-
Préparation. ble, et indécomposable par la chaleur. — On le prépare aisément en fondant ensemble de l'argent en poudre, de l'acide arsénieux et du flux noir.

Digitized by Google

*Arséniate.* — L'*arséniate* est brun, insoluble dans l'eau, soluble, mais difficilement, dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, complètement réduit en arséniure à la température à laquelle l'argent entre en fusion. — Il est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxide d'argent.... | 0,752 | — | 100 | $Ag^3As^5$ |
| Acide arsénique.... | 0,248 | — | 33,09 | |

*Arsénite.* — L'*arsénite* est pulvérulent, d'un beau jaune d'orpiment quand il est humide; mais il brunit en séchant. — Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide nitrique étendu que le phosphate, soluble aussi dans l'ammoniaque, mais seulement lorsqu'il est récent et humide. — Il est propre par sa couleur à faire reconnaître la présence de l'acide arsénieux; mais il faut prendre garde de le confondre avec le phosphate. Caractères.

*Azoture, argent fulminant.* — Ce qu'on a coutume de nommer *ammoniure d'oxide d'argent* paraît être, d'après les observations de MM. Gay-Lussac et Sérullas, de l'azoture d'argent. — Ce composé est noir, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'ammoniaque. Les dissolutions ammoniacales se décomposent spontanément dans des flacons bouchés, et laissent déposer de l'argent métallique en même temps qu'il se dégage du gaz azote. Exposées au contact de l'air elles se recouvrent d'une pellicule transparente et jaune que l'on croit être de l'oxide d'argent. Lorsqu'on les fait bouillir elles déposent d'abord de l'azoture d'argent, et plus tard de l'oxide d'argent. L'azoture d'argent détone avec la plus grande violence par la chaleur, par la percussion et même par le plus léger frottement. — Il donne avec l'acide hydro-chlorique du chlorure d'argent et de l'hydro-chlorate d'ammoniaque; — avec l'hydrogène sulfuré, du sulfate d'argent et de l'hydro-sulfate d'ammoniaque; — avec l'acide sulfurique, étendu, du sulfate d'argent et du sulfate d'ammoniaque, mais avec un dégagement très notable de gaz azote. — On l'obtient en faisant digérer de l'oxide d'argent dans de l'ammoniaque, ou en précipitant par la potasse caustique pure une dissolution ammoniacale de chlo- Caractères. Préparation.



Digitized by Google

rure, de sulfate, de séléniate ou de chrômate d'argent.

Caractères. *Nitrate.* — Le *nitrate d'argent* cristallise en lames minces, transparentes, incolores et nacrées, inaltérables à l'air. Il corrode rapidement toutes les substances organiques et les recouvre d'une pellicule noire d'argent réduit. — Il est soluble dans son poids d'eau f. et dans une moindre proportion d'eau ch.; sa dissolution concentrée laisse volatiliser un peu de sel d'argent par l'ébullition. Il est soluble dans 10 p. d'alcool. — Il se fond aisément, et se prend par refroidissement en une masse cristalline qui porte le nom de *pierre infernale.* Comme on le coule, pour l'usage de la chirurgie, dans de petites lingotières de fer, il est ordinairement recouvert à la surface d'une pellicule noire d'argent réduit. Une chaleur un peu plus forte que celle qui est nécessaire pour le fondre le réduit complètement en le faisant passer d'abord par l'état d'hyponitrite. — Il détone sur les charbons ardens, et il fulmine légèrement avec le charbon par le choc. Il détone, par le choc, avec le soufre et avec le phosphore. Lorsqu'on imbibe un linge de nitrate d'argent, et qu'on l'expose de suite à un courant de gaz hydrogène, ce linge ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule d'argent métallique.

Si l'on mêle deux dissolutions étendues, l'une de nitrate d'argent, et l'autre de protochlorure d'étain fait à froid, la liqueur devient jaune, puis brune, puis d'un pourpre foncé. Si alors on y ajoute de l'acide sulfurique affaibli il s'y fait un précipité pourpre, mais qui n'a pas, comme le pourpre de Cassius, la propriété de colorer les verres.

Selon M. Mitscherlich, le *nitrate d'argent ammoniacal* cristallise assez facilement. Il est très soluble, et il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent .. | 0,550 | nitrate. | 1 |
| Acide nitrique... | 0,264 | | |
| Ammoniaque.... | 0,180 | ..... | 2 |

M. Wœhler a reconnu que le nitrate d'argent se combine atome pour atome avec les cyanures d'argent et

Digitized by Google

de mercure; qu'il détruit la plupart des autres cyanures simples, et qu'il blanchit immédiatement le bleu de Prusse en produisant une dissolution de pernitrate de fer et un résidu qui se compose d'un mélange de cyanure d'argent et de peroxide de fer.

Le nitrate d'argent est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent.... | 0,6819 | — | 100 |
| Acide nitrique.... | 0,3181 | — | 46,65 |

On peut obtenir du nitrate d'argent pur au moyen de l'alliage ordinaire d'argent et de cuivre. Pour cela on dissout l'alliage dans l'acide nitrique, on évapore à sec, et l'on chauffe assez fortement pendant un certain temps soit dans un matras de verre vert, soit dans une capsule, soit dans une cuillère de fer; puis on reprend par l'eau. Comme le nitrate de cuivre se décompose avant le nitrate d'argent, si la chaleur a été convenablement graduée, et si l'on a chauffé pendant un temps suffisant, la dissolution ne contient pas de cuivre; mais il reste toujours dans le dépôt une certaine quantité d'argent qu'il ne faut pas négliger. Préparation.

*Hyponitrite.* — Quand on fait bouillir du nitrate d'argent avec de l'argent très divisé on le change en *hyponitrite*, sel jaunâtre difficilement cristallisable.

*Fulminate, argent fulminant.* — Le *fulminate d'argent* est blanc, pulvérulent, très cristallin, un peu soluble dans l'eau. Sa saveur est métallique et extrêmement forte; c'est un poison des plus violens. Il détone par le choc, par la chaleur et par le contact de l'acide sulfurique concentré. — Les acides nitrique et muriatique, ainsi que la potasse, le décomposent; l'ammoniaque le dissout sans l'altérer. — Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers de l'eau qui tient en suspension du fulminate d'argent, si l'on arrête le courant avant que la décomposition soit complète, la liqueur renferme de l'acide fulminique pur; mais si l'on emploie l'hydrogène sulfuré en excès la liqueur renferme un acide qui contient du soufre, etc., et le résidu est du sulfure d'argent pur. — Le sulfure de barium décompose aussi le fulminate d'argent. — Le zinc Préparation.



Digitized by Google

mis en ébullition avec ce sel n'en sépare que la moitié de l'argent, et il se forme un fulminate double. Le cuivre lui enlève tout l'acide fulminique, et laisse tout l'argent à l'état de pureté.

Composition. Le fulminate d'argent contient 0,77439 d'argent. Il a exactement la même composition que le *cyanate;* mais ce dernier en diffère en ce qu'il ne détone pas, et en ce que, lorsqu'on le chauffe en vase clos, il se change en cyanure, en laissant dégager de l'acide carbonique et de l'azote dans le rapport de 68 à 32 en volume.

Préparation. On prépare le fulminate d'argent, 1°. soit en versant sur du nitrate d'argent fondu 600 p. d'alcool et 600 p. d'acide nitrique concentré; 2°. soit en versant de l'alcool dans une dissolution de nitrate d'argent chaude et acide; 3°. soit en faisant chauffer de l'acide nitrique sur de l'argent jusqu'à ce que la solution commence à s'effectuer, retirant le mélange du feu, et y ajoutant ensuite de l'alcool concentré peu à peu, de peur d'accident.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés, iodés* et *fluorés.*

Gazolites. *Chlorures.* — Le *chlorure d'argent* récemment précipité est caillebotté, lourd et d'un beau blanc. La lumière solaire le colore promptement en violet. Il est insapide, et absolument insoluble dans l'eau. — Il fond à la température de 260°, et se prend par le refroidissement en une masse demi transparente, perlée, molle et flexible comme la corne. Il pénètre à travers les creusets comme la litharge. — Il commence à se volatiliser dès qu'il entre en fusion, surtout à l'air libre; cependant on ne peut pas le distiller. — Il est inaltérable par le charbon calciné; mais le charbon ordinaire, toutes les substances organiques hydrogénées et l'hydrogène pur le réduisent facilement, avec formation d'acide hydro-chlorique. Il est même réduit par le charbon calciné quand il y a contact de vapeur d'eau. — Quand on le chauffe avec du soufre il s'en décompose une petite quantité, et il se

Charbon.

Soufre.

Digitized by Google

forme un sulfo-chlorure d'un noir grisâtre légèrement métalloïde, lamellaire comme de la galène, mais mou. — Le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, etc., le réduisent par *voie sèche*. Le mercure le réduit aussi, mais incomplètement. Le fer et le zinc le réduisent à sec à la température ordinaire ; l'arsenic, le plomb, le cuivre, l'antimoine, le mercure, l'étain et le bismuth le réduisent aussi à la température ordinaire, mais seulement lorsqu'on humecte le mélange avec de l'eau : la réduction est beaucoup plus prompte quand on emploie de l'acide muriatique étendu, pour humecter, au lieu d'eau, et beaucoup plus prompte encore quand on emploie une dissolution de sel marin. Deux métaux alliés ou mélangés décomposent plus rapidement le chlorure d'argent que ne le ferait chacun d'eux en particulier ; cependant l'un des deux seul est attaqué. Métaux.

L'acide nitrique ne l'attaque pas sensiblement. L'acide muriatique concentré en dissout une petite quantité. L'acide sulfurique concentré et bouillant le décompose avec formation de sulfate ; mais il faut traiter plusieurs fois le résidu par cet acide pour que la décomposition soit complète. L'acide borique anhydre le décompose, mais seulement lorsqu'il y a présence de vapeurs d'eau. Acides.

Les alcalis et les terres alcalines ne l'attaquent pas par *voie humide ;* mais ils le réduisent aisément par *voie sèche*, avec dégagement de gaz oxigène. — Il se dissout très facilement dans l'ammoniaque ; la liqueur est incolore ; lorsqu'on la laisse exposée à l'air l'ammoniaque s'en dégage peu à peu, et le chlorure d'argent s'en sépare à l'état de pureté sous forme de petits cristaux cubiques ; quand on la fait évaporer à une douce chaleur elle fournit des écailles nacrées qui ressemblent à certaines variétés de chlorure d'argent natif ; mais à la température de l'ébullition elle laisse déposer une combinaison fulminante. On en précipite tout le chlorure non altéré en la saturant par un acide quelconque. L'argent en est précipité à l'état métallique par beaucoup de métaux, entre autres par le cuivre et par le mercure ; et à l'état de Alcalis.

Digitized by Google

sulfure par l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins. —

Litharge. Le chlorure d'argent se fond en toutes proportions avec la litharge ; si l'on ajoute de la galène au mélange il est décomposé en totalité par le plomb qui se produit. Il se combine et il se fond en toutes proportions avec le sulfure d'argent, avec la galène, et probablement avec beaucoup d'autres sulfures.

Chlorures. Les chlorures de potassium, de sodium, de barium, de strontium et de calcium en dissolution bouillante et concentrée, dissolvent une certaine quantité de chlorure d'argent. Il se forme des combinaisons qui sont susceptibles de cristalliser par refroidissement, mais que l'eau détruit complètement en séparant le chlorure d'argent à l'état de pureté. — Les carbonates alcalins décomposent le chlorure d'argent tant par *voie humide* que par *voie sèche*. — Le chlorure d'argent récemment préparé se dissout dans tous les hyposulfites solubles ; il y a combinaison. Il se

Verre. fond avec le sel de phosphore. — Il peut se dissoudre en petite quantité par fusion dans le borax et dans les verres siliceux ; il rend ces matières opalines et susceptibles de se colorer à la lumière en rose, brun, etc., probablement parce que le chlorure d'argent y étant très disséminé, s'y décompose comme s'il était isolé.

Composition. Ce chlorure est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Argent.... | 0,753 | — | 100 | $Ag\,Cl^2$ |
| Chlore..... | 0,247 | — | 32,75 | |

ou, selon l'ancienne théorie, de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxide d'argent... | 0,80903 | — | 100 |
| Acide muriatique. | 0,19097 | — | 23,61 |

Le chlorure d'argent altéré par la lumière ne contient pas d'argent libre, comme on l'a cru ; aussi n'est-il pas attaquable par l'acide nitrique ; mais il renferme un *sous-chlorure* que l'ammoniaque et le chlorure de sodium transforment en argent métallique et en chlorure. C'est encore un sous-chlorure qui se forme quand on laisse séjourner de l'argent dans une dissolution de chlorure de fer ou de chlorure de cuivre.

Digitized by Google

Selon M. Cavalier, si après avoir dissous du chlorure d'argent blanc dans l'ammoniaque on décompose l'alcali par le chlore gazeux, le chlorure se dépose avec une couleur violette prononcée, mais sans que sa composition soit altérée ; et si l'on redissout le chlorure violet dans l'ammoniaque et qu'on le précipite ensuite par l'acide nitrique il redevient blanc. M. Cavalier pense que la différence de couleur dépend d'un changement dans la disposition des molécules élémentaires. Chlorure violet.

*Chlorate.* — Le *chlorate d'argent* cristallise en petits prismes carrés incolores. Il est soluble dans 10 à 12 p. d'eau. Le chlore en précipite tout l'argent, et il reste de l'acide chlorique libre.

*Brômure.* — Le *brômure* est d'un jaune foncé pâle, fusible en une masse cornée, insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique, décomposable en partie par l'acide sulfurique concentré et bouillant ; soluble dans l'ammoniaque, mais moins que le chlorure. — Il est composé de : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent..... | 0,589 | $AgBr^2$ |
| Brôme..... | 0,411 | |

*Brômate.* — Le *brômate* est blanc, pulvérulent et insoluble.

*Iodure.* — L'*iodure* est blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, décomposé par l'acide muriatique bouillant ; il exige 2500 fois son poids d'ammoniaque pour se dissoudre. — Il est réduit par le fer, le zinc et l'étain ; mais les métaux qui ne décomposent pas l'eau sont sans action sur lui. — Il se dissout en grande quantité dans l'iodure de potassium et produit un iodure double cristallisable, fusible, mais que l'eau décompose complètement en en séparant l'iodure d'argent. Cet iodure contient 1 atome d'iodure d'argent et 2 atomes d'iodure de potassium. — Si l'on met en contact avec l'iodure de potassium un excès d'iodure d'argent, il se produit un autre composé qui contient deux fois autant d'iodure alcalin que le premier : il est soluble à chaud dans l'alcool, et cristallise par refroidissement. Caractères. Composition.

L'iodure d'argent contient :

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| Argent... | 0,4679 | Ag $I^2$ |
| Iode..... | 0,5321 | |

*Iodate.* — L'*iodate* est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque : lorsqu'on filtre la dissolution ammoniacale avec de l'acide sulfurique il s'en précipite de l'iodure d'argent.

*Fluorure.* — Le *fluorure* est déliquescent.

*Fluo-silicate.* — Le *fluo-silicate* cristallise en petits grains blancs déliquescens. Un excès d'ammoniaque précipite du silicate d'argent de sa dissolution.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbonate.* — Le *carbonate d'argent* est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, très facilement décomposable par la chaleur, soluble dans le carbonate d'ammoniaque.

*Oxalate.* — L'*oxalate* est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique.

*Acétate.* — L'*acétate* cristallise en petites aiguilles; il est plus soluble à chaud qu'à froid. Lorsqu'on le chauffe graduellement il prend feu et laisse pour résidu de l'argent métallique. — Il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Oxide d'argent.... | 0,6936 |
| Acide acétique.... | 0,3004 |

Il ne contient pas d'eau.

Préparation. On peut le préparer en mêlant ensemble une dissolution concentrée d'acétate de soude et une dissolution saturée de nitrate d'argent, et lavant le dépôt à l'eau froide, ou en décomposant le sulfate d'argent par l'acétate de plomb.

*Succinate.* — Le *succinate* cristallise en longs prismes raides.

*Benzoate.* — Le *benzoate* est soluble.

ARTICLE VII. — *Composés métalliques.*

§ 1er. — Sels.

Caractères. *Chrômates.* — 1°. Le *chrômate d'argent*, obtenu en précipitant le chrômate de potasse jaune par le nitrate d'ar-

Digitized by Google

gent, est rouge-pourpre lorsqu'il est préparé à froid, et rouge-brun lorsqu'il est préparé à chaud. Il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide nitrique. L'acide muriatique le change immédiatement en chlorure d'argent et en acide chrômique : s'il n'y a pas excès d'acide muriatique l'acide chrômique retient en dissolution un peu de chrômate d'argent. — Au chalumeau il fond promptement et devient noir; puis au dard intérieur il se change en protoxide vert mêlé de globules d'argent métallique.

2°. Quand on mêle du nitrate d'argent avec une dissolution de chrômate rouge de potasse il se fait un précipité cristallin rouge de carmin, qui doit être un *chrômate acide*, car lorsque tous les sels alcalins ont été enlevés par le lavage, l'eau pure se colore fortement, et dissout de l'acide chrômique pur, en changeant peu à peu le dépôt en chrômate ordinaire.

3°. En traitant le chrômate d'argent par de l'ammoniaque concentrée et chaude, et en quantité suffisante seulement pour opérer la dissolution, il se dépose peu à peu par le refroidissement des cristaux d'un *sel double* qui est isomorphe avec les sulfate et séléniate ammoniacaux, et qui a la même composition atomique. — Ce sel est jaune; il se décompose promptement à l'air en perdant son ammoniaque, et devient rouge. Sel ammoniacal.

§ 2. — Alliages.

Les *alliages* que forme l'argent sont en très grand nombre : nous allons examiner les principaux.

*Chrôme.* — Il paraît qu'il ne peut se former aucune combinaison entre l'*argent* et le *chrôme*, car lorsqu'on chauffe à 150° ces deux métaux ensemble, quelle que soit la proportion de l'argent, on n'a qu'une masse dans laquelle ce dernier métal se trouve disséminé en grenailles.

*Tungstène.* — 27g,03 d'argent..... 4at — 0,82 argent
7,53 acide tungstique. 1 — 0,18 tungstène

chauffés, dans un creuset brasqué, à 150°, ont donné un culot pesant 32g,80. Il était très bien fondu, mais creux, et l'intérieur renfermait un grand nombre de petites grenailles

Digitized by Google

isolées. La partie compacte était bien ductile, et l'on a pu la réduire au laminoir, en feuilles extrêmement minces. Ces feuilles ne présentaient aucune gerçure, on pouvait les plier sur elles-même sans les rompre ; mais elles avaient plus d'élasticité et de raideur que l'argent, et elles étaient d'un blanc aussi éclatant.

*Molybdène.* — Un essai fait sur de petites quantités a fait voir que le *molybdène* se comporte avec l'argent de la même manière que le tungstène.

Préparation. *Manganèse.* — On a chauffé à 150°, dans un creuset brasqué, le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| 13g,5 | argent fin en poudre |
| 8,0 | oxide rouge de manganèse pur |
| 1,0 | charbon |
| 0,5 | borax fondu |
| 23,0 | |

On a eu un culot métallique parfaitement fondu, enduit d'une légère pellicule de scorie vitreuse d'un vert-olive.

Composition. L'alliage pesait 17g,90 ; il était par conséquent composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent..... | 0,763 | un peu moins de | 1at |
| Manganèse... | 0,237 | un peu plus de | 1 |

Caractères. Il était d'un blanc un peu gris ; il exhalait l'odeur de l'hydrogène sous l'insufflation de l'haleine. Il était tenace et ductile ; il s'aplatissait sous le marteau avant de se rompre, et l'on a pu même le réduire en feuilles minces au laminoir ; mais ces feuilles étaient raides, et en les pliant sur elles-mêmes elles se brisaient ou se gerçaient. La cassure de l'alliage était grenue et écailleuse.

*Fer.* — L'*argent* et le *fer* ne peuvent pas former de véritables alliages. (Voy. *Fer.*)

Séparation. *Cobalt.* — L'*argent* et le *cobalt* n'ont guère plus de tendance à se combiner que l'argent et le fer. Ayant chauffé de l'argent avec le tiers de son poids de cobalt en poudre et du flux noir à 60° p., on n'a obtenu que des grenailles disséminées dans une scorie. — On a recueilli le plus qu'on a pu de ces grenailles, et on les a fondues

Digitized by Google

avec du borax, et de cette manière on a eu un culot métallique dont une partie était compacte et l'autre scoriforme. La partie compacte était d'un blanc un peu gris, magnétique, ductile et susceptible d'être laminée; mais les feuilles étaient gercées sur les bords et ne pouvaient être pliées sans se rompre. On y a trouvé par l'analyse 0,05 de cobalt. Il est probable que ce métal était simplement disséminé et retenu par adhérence dans l'argent.

*Nickel.* — L'*argent* a une affinité sensiblement plus grande pour le *nickel* que pour le *cobalt*. En chauffant à 60° p. Préparation.

| | |
|---|---|
| 5g | d'argent en poudre |
| 1 | d'oxide de nickel pur |
| 10 | de flux noir |
| 16 | |

on obtient un culot bien fondu, pesant 5g,78, et qui par conséquent renferme tout le nickel employé, et est composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Argent... | 0,865 |
| Nickel.... | 0,135 |

L'alliage est d'un blanc un peu gris; il prend un très beau poli. Il est très magnétique. Il passe bien au laminoir, et se réduit en feuilles très minces, non gercées sur les bords, et qu'on peut plier plusieurs fois sur elles-mêmes sans les rompre, mais qui ont plus de raideur et moins de ténacité que l'argent pur. — L'alliage se détruit lorsqu'on le soumet à une très forte chaleur; car ayant chauffé à 150°, dans un creuset brasqué, Caractères.

| | |
|---|---|
| 13g,501 | d'argent en poudre |
| 9,295 | d'oxide de nickel pur |
| 22,796 | |

on a eu un culot bien fondu pesant 20g,85, mais qui n'était pas homogène : en le frappant sous le marteau il s'est divisé en fragmens, dont les uns avaient l'aspect de l'argent pur, et dont les autres étaient gris et presque sans éclat. Les premiers étaient peu magnétiques et bien ductiles; ils ne contenaient que quelques centièmes de nickel.

Digitized by Google

Les seconds étaient fortement magnétiques, ils s'aplatissaient sous le choc du marteau; mais en les soumettant à l'action du laminoir ils ne tardaient pas à se rompre : c'était du nickel contenant quelques centièmes d'argent.

Caractères. *Cuivre.* — L'*argent* et le *cuivre* s'allient facilement et en toutes proportions; on fait un très grand usage de ces alliages dans les arts. — Ils sont presque aussi ductiles que l'argent pur, et ils ont plus de dureté et d'élasticité. Ils sont blancs, même lorsqu'ils renferment la moitié de leur poids de cuivre; mais leur couleur n'est jamais aussi belle que celle de l'argent pur, lors même qu'ils ne contiennent que quelques centièmes de cuivre. — Les titres des alliages autorisés en France par la loi sont les suivans :

Titres.

| | |
|---|---|
| Pour la monnaie d'argent... | 0,100 de cuivre |
| Pour la monnaie de billon.. | 0,800 |
| Pour la vaisselle..... | 0,050 |
| Pour les bijoux..... | 0,200 |
| Pour la soudure..... | 0,120 à 0,330 |

Jars a remarqué que lorsqu'on coule un alliage de cuivre et d'argent dans une lingotière froide, le centre du lingot est moins riche que les parties qui tiennent à la lingotière, et l'on observe même que dans les alliages monétaires, les pièces ne sont pas exactement au même titre dans leurs différentes parties.

Grillage. Quand on soumet ces alliages au grillage, le cuivre s'oxide et entraîne avec lui une quantité très notable d'oxide d'argent. La même chose arrive lorsqu'on les traite par le nitre. — Quand on les fond avec une quantité de soufre insuffisante pour sulfurer les deux métaux, il se produit un effet analogue : la plus grande partie du cuivre se sépare à l'état de sulfure, en entraînant avec elle une certaine quantité de sulfure d'argent.

Soufre.

Couleur. Pour donner aux objets fabriqués avec des alliages de cuivre et d'argent la même couleur et le même éclat que s'ils étaient faits en argent pur, on enlève le cuivre qui se trouve dans la partie superficielle et l'on polit ensuite. Pour opérer cette séparation on chauffe au rouge pendant quelques instans la pièce qu'on veut blanchir, et on la

Digitized by Google

plonge encore chaude dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, ou dans de l'acide nitrique tellement faible qu'il n'ait pas plus d'acidité que du jus de citron; cet acide dissout l'oxide de cuivre qui s'est formé par le grillage, et la pièce se trouve, après ce traitement, recouverte d'une pellicule d'argent à peu près pur et mat.

Argenture.

Au lieu d'alliages de cuivre et d'argent, on se sert souvent d'objets en cuivre pur recouverts d'une couche mince d'argent; c'est ce qu'on appelle l'*argenture;* dans ce cas il y a alliage seulement au contact des deux métaux. On suit un grand nombre de procédés pour argenter le cuivre : voici les principaux. — 1°. On décape la pièce, d'abord en la frottant avec du sable et ensuite en la trempant dans de l'acide nitrique faible; puis on la plonge dans une dissolution de nitrate de mercure qui la recouvre de mercure; après cela on l'enduit d'amalgame d'argent, ou bien on la trempe dans du nitrate d'argent et on la chauffe. — 2°. On plonge la pièce chaude dans de la crème de tartre pour la décaper, puis on la recouvre, avec un pinceau, d'un mélange humecté, d'argent en poudre, de sel marin, de sel ammoniac, de fiel de verre et de sublimé corrosif, et l'on chauffe. — 3°. On décape la pièce, on l'enduit de sel marin, puis on la frotte avec un mélange de crème de tartre et de chlorure d'argent; mais de cette manière on ne produit qu'une argenture très légère. — 4°. On précipite par le sel marin la dissolution de 1 once d'argent dans de l'acide nitrique; on mêle le précipité avec 8 onces de sulfate de zinc, 8 onces de sel de verre et 16 onces de sel ammoniac, et l'on broie le tout avec de l'eau. On recouvre la pièce décapée d'une couche plus ou moins épaisse de cette pâte à l'aide d'un pinceau; on la fait chauffer, et on la plonge chaude dans une dissolution d'alun.

Procédés.

Plaqué.

Le *plaqué* est d'un beaucoup meilleur usage que l'argenture; il consiste dans des feuilles de cuivre sur lesquelles on soude par juxta-position des feuilles d'argent plus ou moins épaisses. Pour opérer ce soudage on chauffe le cuivre après l'avoir saupoudré de borax, etc.

Digitized by Google

*Antimoine.* — L'*antimoine* et l'*argent* ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre et se combinent en toutes proportions. Les alliages sont d'autant moins blancs qu'ils renferment plus d'antimoine, ils sont toujours cassans : il ne faut même qu'une très petite quantité d'antimoine pour aigrir l'argent. On trouve dans la nature deux *antimoniures* qui contiennent 1 atome d'antimoine pour 2 et pour 3 atomes d'argent. Ils sont presque aussi blancs que ce dernier métal. (Voy. *Minéraux*.) — L'antimoniure composé de :

Caractères.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Antimoine.. | 0,545 | — | $2^{at}$ |
| Argent..... | 0,455 | — | 1 |

est très cassant, lamelleux comme le régule d'antimoine et plus gris. — Les antimoniures d'argent sont très fusibles et complètement décomposés par la coupellation ou par la fusion avec le nitre ; l'argent reste pur.

Caractères.

*Étain.* — Les alliages d'*étain* et d'*argent* ont à peu près la même couleur que l'argent pur : ils sont cassans ou demi ductiles ; la plus petite trace d'étain aigrit l'argent. En général ils sont durs ; celui qui contient 0,20 d'étain l'est presque autant que le bronze. Ils sont très oxidables. On peut en séparer l'argent pur en les chauffant avec du sublimé corrosif : l'étain se volatilise à l'état de perchlorure. — L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent.. | 0,48 | — | $1^{at}$ |
| Étain.... | 0,52 | — | 2 |

se laisse aplatir sous le marteau et peut être réduit en feuilles minces au laminoir ; mais ces feuilles sont extrêmement frangées sur les bords, et elles se brisent au moindre effort qu'on fait pour les plier.

Caractères.

*Zinc.* — Les alliages de *zinc* et d'*argent* sont d'un blanc bleuâtre, cassans, à cassure grenue, quand ils contiennent une grande proportion de zinc. Lorsqu'on les chauffe assez fortement pour volatiliser le zinc, celui-ci entraîne une certaine quantité d'argent ; quelques chimistes prétendent même que l'alliage formé de 11 p. de zinc et 1 p. d'argent est complètement volatil.

Dans une expérience où l'on a chauffé à 60°,

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| 5g | d'argent en poudre |
| 3 | d'oxide de zinc |
| 12 | de flux noir |
| 20 | |

après que tout signe de volatilisation eut disparu, on a obtenu un culot pesant 5g,95, dans lequel on a trouvé par l'analyse

| | | |
|---|---|---|
| | 4g,76 d'argent... | 0,80 |
| et | 1,19 de zinc.... | 0,20 |

Il s'ensuit que le zinc sublimé a entraîné avec lui 0g,24 d'argent, c'est-à-dire environ le sixième de son poids, et les 0g,05 de l'argent employé. L'alliage s'est réduit au laminoir en une feuille très mince, raide, élastique, mais tenace et susceptible d'être pliée plusieurs fois sur elle-même avant de se rompre.

*Bismuth.* — Les alliages de *bismuth* et d'*argent* sont cassans et lamelleux ; on en sépare aisément le bismuth par la coupellation. Caractères.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent... | 0,67 | — | 2at |
| Bismuth.. | 0,33 | — | 1 |

est d'un blanc qui s'approche beaucoup de la couleur de l'argent, mou, mais fragile : il s'aplatit un peu sous le marteau avant de se briser : sa cassure est cristalline et peu éclatante.

*Plomb.* — Une petite quantité de *plomb* diminue beaucoup la ductilité de l'*argent*. Les alliages de ces deux métaux sont cependant ductiles. Ils sont plus fusibles que les métaux composans. On en sépare aisément le plomb par la coupellation. Caractères.

L'alliage composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent... | 0,51 | — | 1at |
| Plomb.... | 0,49 | — | 1 |

se rapproche beaucoup plus du plomb que de l'argent par la couleur. Il est mou, bien ductile, et l'on peut le réduire en feuilles très minces et très flexibles au laminoir.

*Mercure.* — L'*argent* s'amalgame très bien avec le Préparation.

Digitized by Google

*mercure* lorsqu'on triture ces métaux ensemble à la température ordinaire ou mieux à une douce chaleur. La combinaison s'opère plus promptement encore en projetant de l'argent chauffé au rouge dans du mercure. — Les amalgames qui contiennent un excès de mercure sont liquides, mais moins que le mercure pur; en les comprimant dans une peau de chamois ou dans des vases de bois poreux, le mercure en excès s'écoule, et il reste un amalgame mou comme de la cire et blanc comme de l'argent; on s'en sert pour argenter les métaux. — Les amalgames d'argent sont facilement décomposés par la chaleur rouge : le mercure n'entraîne pas d'argent; mais il paraît que l'argent retient des traces de mercure qu'on ne peut pas lui enlever en le chauffant même très fortement.

Caractères.

Arbre de Diane.

On obtient par *voie humide* un amalgame d'argent composé de petits grains cristallins groupés en forme de ramifications et qu'on nomme *arbre de Diane*, en procédant comme il suit : on mêle 3 p. d'une dissolution de nitrate d'argent saturé de métal, avec 2 p. d'une dissolution de nitrate de mercure également bien saturée de métal, et l'on place au fond du vase qui contient le mélange un amalgame fait avec 7 p. de mercure et 1 p. d'argent. Au bout de 48 heures tout l'argent est précipité à l'état d'amalgame solide : si l'on employait trop de mercure tout l'amalgame se dissoudrait dans le métal.

*Or.* — (*Voy.* ce qui est relatif à ce métal.)

Caractères.

*Platine.* — Les alliages d'*argent* et de *platine* sont beaucoup moins ductiles et moins blancs que l'argent; 0,07 de platine suffisent pour aigrir l'argent. Lorsque ce dernier métal domine dans l'alliage on peut en séparer une partie par liquation. L'acide nitrique les attaque et dissout une quantité considérable de platine avec l'argent. L'acide sulfurique concentré en sépare tout le platine à l'état métallique en dissolvant l'argent.

L'alliage composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Argent... | 675 | — | 1$^{at}$ | — | 0,357 |
| Platine... | 1233 | — | 2 | — | 0,643 |

se fond à 150° en un culot qui s'aplatit sous le marteau,

Digitized by Google

mais qui se brise quand on veut le passer au laminoir. Sa couleur est intermédiaire entre celle du platine et celle de l'argent.

## SECTION II.

### *Minéraux.*

La famille *argent* est assez considérable : on connaît actuellement les espèces suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Minéraux métalliques. | — | L'*argent natif*; |
| Minéraux sulfurés, sélériés et tellurés : | | 1°. Le *sulfure simple*, |
| | | 2°. Les *sulfures doubles* { *cuivreux*, *antimoniaux*, *arsénicaux*; |
| | | 3°. Les *sulfures multiples* { *cuivre* et *antimoine*, *plomb* et *antimoine*, *plomb* et *bismuth*, *cuivre*, *antimoine* et *arsenic*; |
| | | 4°. Le *séléniure simple*, |
| | | 5°. Le *séléniure cuivreux*, |
| | | 6°. Le *tellurure simple*, |
| | | 7°. Les *tellurures aurifères* (voy. *Or*); |
| Minéraux arséniés . . . | — | L'*arséniure*; |
| Minéraux carbonés . . . | — | Le *carbonate*; |
| Minéraux chlorés et iodés : | | 1°. Le *chlorure*, |
| | | 2°. L'*iodure*; |
| Alliages : . . . . . | | 1°. Les *antimoniures*, |
| | | 2°. L'*amalgame*, |
| | | 3°. Les *aurures*. (Voy. *Or*.) |

L'argent se trouve en outre mélangé en très petite proportion, soit à l'état métallique, soit à l'état de sulfure, dans un



Digitized by Google

grand nombre de minéraux métalliques; savoir, les pyrites arsenicales, le mispickel, les cuivres gris, le bismuth et le mercure natif, la galène, le séléniure de plomb, et quelquefois, mais plus rarement, dans le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine et la blende.

Gisemens. Les minerais d'argent appartiennent en général aux terrains anciens, dits *primitifs* ou *de transition* : on le trouve en filons dans le gneiss, les schistes micacés, les schistes argileux, les calcaires intermédiaires et les porphyres; mais il pénètre jusque dans les terrains secondaires, car c'est dans le zeichstein que s'exploitent les minerais terreux qui portent le nom de *pacos* au Pérou : ils y existent en masses considérables entre les bancs calcaires.

ARTICLES I ET II. — *Argent natif, sulfuré, sélénié* et *telluré.*

Caractères. A. *Argent natif.* — L'*argent natif* se trouve tantôt critallisé en cube, en octaèdre ou en hexaèdre; tantôt en feuilles, en filets tortueux, en fils déliés ou en dendrites, et tantôt en masses amorphes. Il est presque toujours terne à la surface; mais il prend le blanc de l'argent par la raclure. — Il accompagne un grand nombre de minéraux métalliques; mais il se trouve surtout en grande quantité dans les hydrates de fer quarzeux ou argileux qui constituent les minerais qu'on nomme *pacos* au Pérou, et *colorados* au Mexique. A Allemont et dans d'autres lieux ces minerais sont en même temps cobaltiques et nickellifères. — L'argent natif est rarement pur; il renferme souvent du cuivre, et quelquefois de l'antimoine, de l'arsenic, etc.

Caractères. B. *Sulfure simple, argent vitreux, glanzerz.* — Ce *sulfure* est d'un gris de plomb foncé, terne à l'extérieur, éclatant dans les coupures. Il cristallise en cube ou en octaèdre; mais il est le plus souvent amorphe ou filiforme; il jouit d'un certain degré de malléabilité, et il est assez tendre pour qu'on puisse le couper au couteau. — Sa p. s. est de 7,196. — Au chalumeau il fond dès qu'il devient rouge, et il se réduit bientôt en argent

Digitized by Google

pur. — Il est identique par sa composition avec le sulfure artificiel.

C. *Sulfures doubles.* — Le *sulfure d'argent* se trouve combiné avec les sulfures de cuivre, d'antimoine et d'arsenic.

1°. Le *sulfure cuivreux* a été trouvé à Schlangenberg. — Il est d'un gris qui tient le milieu entre le gris de plomb et le noir de fer, avec une légère nuance de rouge de cuivre; sa cassure est conchoïde. Sa p. s. est de 6,255. — Au chalumeau, sur le charbon, il fond aisément, dégage de l'acide sulfureux, et se résout en une boule métallique grise et demi ductile. — MM. Hausmann et Stromeyer l'ont trouvé composé de : Caractère. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Argent.... | 0,529 | Sulfure d'argent.. | 0,607 |
| Cuivre.... | 0,308 | ——— de cuivre. | 0,386 |
| Fer..... | 0,003 | ——— de fer.... | 0,007 |
| Soufre.... | 0,160 | ..... | ..... |
| | 1,000 | | 1,000 |

composition qui correspond à la formule $\dot{C}u + \dot{A}g$.

2°. On connaît trois espèces différentes composées de *sulfure d'argent* et de *sulfure d'antimoine :* on les confond ensemble sous le nom d'*argent rouge foncé,* ou *rothgultigerz.* Elles sont d'un rouge foncé, translucides ou transparentes; elles ont un éclat à la fois diamantaire et métalloïde à la surface. Leur cassure est conchoïde. — Au chalumeau, dans le matras, elles fondent sans s'altérer; sur le charbon elles décrépitent un peu, fondent, brûlent, et répandent pendant quelques instans une fumée antimoniale : dans le tube ouvert elles fument beaucoup, répandent l'odeur de l'acide sulfureux, et dégagent une fumée antimoniale qui se dépose sur les parois du tube. Après quelque temps d'insufflation il reste un bouton d'argent pur. — L'acide nitrique les attaque facilement; l'acide muriatique ne les attaque pas, du moins lorsqu'il n'est pas très concentré. — La potasse caustique les décompose en dissolvant la plus grande partie du sulfure d'antimoine, selon Proust. — Les trois espèces d'argent rouge antimonial sont désignées, Caractères.



Digitized by Google

la première sous le nom de *roschgevachs*, la seconde sous le nom de *sprodglanzerz*, et la troisième sous le nom de *miargyrite* : on verra plus loin quelle est leur composition.

3°. Le *sulfure d'argent arsenical, argent rouge clair, rubin-blende*, a absolument les mêmes caractères que le sprodglanzerz, et il cristallise aussi en prisme hexaèdre : il n'en diffère qu'en ce qu'il est d'un rouge plus clair. — Au chalumeau, dans le matras, il fond et devient noir sans s'altérer ; dans le tube ouvert il fond, fume un peu et dépose sur le verre des petits cristaux d'acide arsénieux : sur le charbon il met beaucoup de temps à se griller, et ne répand qu'une faible odeur arsenicale; à l'aide d'un bon feu d'oxidation on obtient de l'argent pur ; l'addition de la soude accélère sa réduction. — Il est soluble dans l'acide nitrique; l'acide muriatique ne l'attaque pas. — Lorsqu'on le traite par la potasse caustique tout le sulfure d'arsenic se dissout, et il reste du sulfure d'argent pur.

Composition. — La couleur, la transparence et l'aspect métallique de l'*argent rouge* ont fait croire pendant long-temps qu'il renfermait de l'oxigène. Proust a combattu cette opinion il y a déjà long-temps (*Journ. de Phys.*, T. LIX), et M. Bonsdorf a prouvé qu'il n'en contient pas la moindre trace, en montrant que lorsqu'on le décompose par le gaz hydrogène il ne se forme pas d'eau, qu'il ne se dégage que du gaz hydrogène sulfuré, et que le résidu est un antimoniure ou un arséniure d'argent pur. L'analyse a donné les résultats suivans :

| | Sulfure antimonial. | | | Sulfure arsenical. |
|---|---|---|---|---|
| | Roschgevachs. (1) | Sprodglanzerz. (2) | Miargyrite. (3) | (4) |
| Argent | 0,685 | 0,590 | 0,364 | 0,647 |
| Antimoine | 0,147 | 0,234 | 0,391 | 0,006 |
| Arsenic | ..... | ..... | ..... | 0,151 |
| Cuivre | ..... | ..... | 0,011 | ..... |
| Fer | 0,006 | ..... | 0,006 | ..... |
| Soufre | 0,164 | 0,176 | 0,219 | 0,195 |
| | 1,002 | 1,000 | 0,991 | 0,999 |

(1) *Roschgevachs de Schemnitz* en Hongrie. (M. H. Rose.) Sa formule est $6\dot{A}g + \dddot{S}b$.

(2) *Sprodglanzerz de Saxe.* (M. Bonsdorf.) Sa p. s. est de 5,831. Sa formule est $3\dot{A}g + \dddot{S}b$.

(3) *Miargyrite de Braunsdorf* en Saxe. (M. H. Rose.) Sa formule est $\dot{A}g + \dddot{S}b$.

(4) *Rubin-blende d'Aannaborg.* (M. H. Rose.) Sa p. s. est de 5,552. Sa formule est $3\dot{A}g + \dddot{A}s$. Elle est isomorphe avec le sprodglanzerz.

D. *Sulfures multiples.* — On doit distinguer parmi ces minéraux qui sont en grand nombre, 1°. les *sulfures non plombeux*, 2°. les *sulfures plombeux*, 3°. et le *sulfure bismuthique.*

1°. Les *sulfures non plombeux* sont désignés sous le nom de *fahlerz*, *argent gris*, etc.; ils sont d'un gris d'acier, demi durs et aigres, et ils ont d'ailleurs tous les caractères physiques des *cuivres gris*. D'après les analyses de M. H. Rose, la composition de la plupart se rapporte à la formule $\dot{R}\,\dddot{R} + 2\,\dot{r}^4\,\dddot{R}$, dans laquelle $\dot{R}$ représente le sulfure d'argent et le sulfure de cuivre, $\dot{r}$ le sulfure de fer et le sulfure de zinc, et $\dddot{R}$ le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic; cependant il y en a une espèce à laquelle M. H. Rose a donné le nom de *polybasite*, dont la formule est un peu différente. Composition.

| | Kremnitz. (1) | Ventel. (2) | Habacht. (3) | Polybasite. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Argent. . . . . | 0,134 | 0,177 | 0,313 | 0,643 |
| Cuivre. . . . . | 0,260 | 0,252 | 0,148 | 0,099 |
| Fer. . . . . | 0,070 | 0,037 | 0,060 | 0,001 |
| Zinc. . . . . | ..... | 0,031 | 0,010 | ..... |
| Antimoine. . . . . | 0,270 | 0,266 | 0,246 | 0,052 |
| Arsenic. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,037 |
| Soufre. . . . . | 0,255 | 0,235 | 0,212 | 0,170 |
| | 0,989 | 0,998 | 0,989 | 1,002 |

Digitized by Google

(1) *Fahlerz de Kremnitz.* (Klaproth.)

(2) *Falherz de Venzel,* près de Wolfach, dans le Furstemberg. (M. H. Rose.) Son analyse oblige à admettre qu'une partie du cuivre s'y trouve à l'état de bisulfure isomorphe avec le sulfure de zinc et de fer.

(3) *Falherz de Habacht-Fundgrub,* près de Freyberg. (M. H. Rose.)

(4) *Polybasite de Garisamey* au Mexique. Il est cristallisé en prismes hexaèdres tabulaires. Sa p. s. est de 6,221. Il est accompagné de cuivre pyriteux, de calcaire spathique et de stilbite. Sa formule est $4\dot{A}g^9(\dddot{S}b, \dddot{A}s) + \dot{C}u^9(\dddot{S}b, \dddot{A}s)$.

Caractères. 2°. Les *sulfures plombeux, weisgultigerz, argent blanc,* sont tantôt d'un gris clair et tantôt d'un gris de plomb et mat, tendres, et se laissant couper au couteau, mais fragiles. Leur cassure est inégale, grenue ou fibreuse. Leur p. s. est de 5,32 environ. Ils sont presque toujours accompagnés de galène. Deux variétés provenant d'Himmerfurt en Saxe ont donné à l'analyse :

| | Gris clair. | | Gris de plomb. |
|---|---|---|---|
| Argent..... | 0,2040 | — | 0,0925 |
| Plomb..... | 0,4806 | — | 0,4100 |
| Antimoine.... | 0,0788 | — | 0,2150 |
| Fer..... | 0,0225 | — | 0,0175 |
| Soufre.... ... | 0,1225 | — | 0,2200 |
| Gangue..... | 0,0725 | — | 0,0175 |
| | 0,9809 | | 0,9725 |

Ces analyses ne sont qu'approximatives.

Composition. 3°. Le *sulfure bismuthique, wiesmuth-bleierz,* est d'un gris de plomb clair ; sa couleur se fonce et se ternit à l'air. Il est cassant, à cassure unie, le plus souvent amorphe, mais quelquefois cristallisé en aiguilles capillaires. Composition. On le trouve à Schapbach dans la Forêt-Noire. — D'après Klaproth, il est composé de :

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Argent.... | 0,150 |
| Bismuth.. | 0,270 |
| Plomb.... | 0,330 |
| Fer..... | 0,043 |
| Cuivre.... | 0,009 |
| Soufre.... | 0,163 |
| | 0,965 |

c'est un sulfure triple dont la formule paraît être $\dot{A}g + 2\dot{P}b + 2\dot{B}i$.

E. *Séléniures.* — On connaît le *séléniure simple* et le *séléniure cuivreux.* 1°. Le *séléniure simple* a été observé pour la première fois par M. Del Rio, en 1823, parmi les minéraux de Tasco au Mexique. Il s'y trouve en petites tables hexagonales ayant les bords et les angles arrondis comme si elles avaient été fondues.

2°. Le *séléniure cuivreux, eukaïrite,* est d'un gris de plomb, assez tendre pour qu'on puisse le couper au couteau, éclatant et blanc d'argent dans les coupures. Sa cassure est grenue et cristalline. — Au chalumeau il fond, répand une assez forte odeur de radis, et laisse un petit bouton gris non ductile; avec le plomb il donne un bouton d'argent; avec le borax il donne un verre vert et un bouton de séléniure d'argent. — Il est soluble dans l'acide nitrique bouillant. — Il est très rare. M. Berzelius l'a trouvé dans une collection de minéraux provenant de la mine de Skricherum en Suède, et l'analyse qu'il en a faite lui a donné : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent.... | 0,3393 | 1,0000 |
| Cuivre.... | 0,2805 | |
| Sélénium.. | 0,2600 | |
| Gangue... | 0,1202 | |

Sa formule est $\dot{A}g\,\dot{S}e + \dot{C}u\,\dot{S}e$.

F. *Tellurure.* — Cette espèce n'a été complètement étudiée et décrite que par M. G. Rose, qui l'a rencontrée dans la mine de Siranowski en Sibérie, distante de quarante milles environ de la riche mine de Sirenowski. — Il est disséminé en nids dans un schiste

Digitized by Google

talqueux verdâtre; il est accompagné d'une petite quantité de pyrites cubiques, de blende noire, de cuivre pyriteux et de *tellurure de plomb*. — Le séléniure d'argent est en masses amorphes composées de grains inégaux qui présentent un clivage distinct dans une direction. Il est très éclatant, et sa couleur est intermédiaire entre celle du plomb et celle de l'acier. Il est un peu plus dur que l'argent sulfuré. Sa p. s. est de 8,412. — Au chalumeau il fond sur le charbon en une masse noire dans laquelle on voit des dendrites d'argent métallique; dans le tube ouvert il donne un léger sublimé blanc; le sel de phosphore le dissout, et il se forme un verre opalin jaunâtre qui devient parfaitement transparent lorsqu'on le chauffe au dard extérieur; avec la soude il donne un bouton d'argent pur. — L'acide nitrique le dissout même à froid. — Il contient :

Caractères.

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent... | 0,8263 | 1,0000 |
| Tellure. . | 0,1737 | |

ou à peu près 1 atome de chacun de ses élémens.

Les tellurures d'argent multiples renfermant tous de l'or, nous n'en traiterons qu'à l'article de ce métal.

ARTICLES III, IV ET V. — *Minéraux arséniés, carbonatés, chlorés* et *iodés*.

A. *Arséniure*.—L'existence de cette espèce n'est pas certaine : plusieurs minéralogistes l'admettent d'après l'analyse que Klaproth a faite d'un minéral d'Andréasberg qui lui a donné :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent.... | 0,1275 | 0,9610 |
| Arsenic. .. | 0,3500 | |
| Fer..... | 0,4435 | |
| Antimoine. | 0,0400 | |

mais il est plus probable que c'est un mélange d'arséniure de fer et d'antimoniure d'argent. — Ce minéral est d'un blanc d'étain, lamelleux, tendre et fragile; il cristallise en prismes et en pyramides hexaèdres. — On en a trouvé de semblable à Guadalcanal en Espagne.

Caractères.

B. *Carbonate, argent de Selb*. — Ce minéral est très

rare. On ne l'a encore trouvé que dans la mine de Venceslas, près de Wolsach en Souabe. — Il est d'un gris noirâtre métalloïde, tendre et fragile. — Au chalumeau il se fond aisément, et il se dissout dans le borax avec effervescence. — Selb y a trouvé : Caractères. Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Oxide d'argent..... | 0,725 | 1,000 |
| Acide carbonique... | 0,122 | |
| Oxide d'antimoine... | 0,153 | |

Si l'analyse est exacte, c'est un sel double composé de carbonate et d'antimonite d'argent.

Il existe aux Chéronies (Charente) un minerai de plomb principalement composé de galène et de carbonate de plomb argentifère dans lequel l'argent est dans un tel état qu'il se dissout en totalité tant dans l'ammoniaque que dans l'acide acétique. Il est probable d'après cela qu'il se trouve dans le minerai de Chéronies sous forme de carbonate, combiné avec le carbonate de plomb. — Ce dernier, débarrassé de la galène, qui est d'ailleurs très pauvre, donne à l'essai 0,001 d'argent.

C. *Chlorure.* — Le *chlorure d'argent* est d'un gris de perle passant souvent au bleu de lavande ou au bleu violacé; il brunit à l'air. Son éclat est diamantaire; il est ordinairement translucide. Il est flexible, malléable et tendre. — On le trouve cristallisé en cubes. Sa p. s. est de 5,552. — Au chalumeau il fond avec une grande facilité en une perle grise ou noire, puis une partie se volatilise et une autre partie se réduit. Avec l'addition d'un alcali il donne promptement de l'argent. Avec le sel de phosphore il fond facilement, et si l'on ajoute de l'oxide de cuivre le bouton s'entoure d'une auréole bleu de ciel et brillante. — Il est insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'ammoniaque. — On ne le trouve jamais en grandes masses; mais il est souvent disséminé en petits grains cristallins ou en particules indiscernables dans les *pacos*, etc. — Sa composition est identique avec celle du chlorure artificiel. Pour donner une idée de la nature de ses gangues nous rapporterons ici l'analyse des minerais Caractères. Composition.

Digitized by

d'argent de Huelgoeth et des produits qu'il fournit au lavage, et d'un minerai très riche du Pérou.

| | Minerai brut. | Minerai lavé. | |
|---|---|---|---|
| | (1) | (2) | (3) |
| Chloro-phosphate de plomb. . | | 0,203 | 0,695 |
| Galène. . . . . | 0,0450 | trace. | 0,250 |
| Blende. . . . . | | 0,098 | 0,020 |
| Argent. . . . . | 0,0015 | 0,010 | 0,035 |
| Hydrate de fer. . . . . | 0,6735 | 0,580 | trace. |
| Quarz.. . . . . | 0,2800 | 0,109 | ..... |
| | 1,0000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Minerai du Huelgoeth brut.* — Il est en masses carriées, un peu solides, d'un jaune clair veiné de brun. — On le trouve dans les parties supérieures d'un filon de galène et de blende qui traverse une grauwache. Les quatre cinquièmes de l'argent s'y trouvent à l'état de chlorure. Dans les morceaux riches on voit souvent ce chlorure disséminé en très petits grains cubiques d'un blanc perlé. Le reste de l'argent y est à l'état natif ou combiné dans la galène.

(2) *Résidu du lavage du minerai* (1), tel qu'il se fait habituellement sur les tables dormantes. Ce résidu forme un schlich fin d'un rouge-brun et très pesant. Il contient 0,006 d'argent à l'état de chlorure.

(3) *Résidu du lavage du minerai* (1), poussé très loin pour expérience. Ce résidu se compose de grains blanchâtres mêlés d'autres grains d'un gris-brun et de très petites particules brillantes d'argent natif. Par la porphyrisation il donne une poussière qui tache le mortier en gris métallique. Il ne contient pas la plus petite trace de chlorure d'argent. Ce chlorure est donc entraîné en totalité par le lavage. La plus grande partie de l'argent y est à l'état métallique; mais il y en a une certaine quantité dans la galène.

On a importé du Pérou en France, l'année dernière, plusieurs quintaux d'un minerai d'argent extrêmement

Digitized by Google

riche dans lequel il y a en même temps de l'argent métallique et du chlorure. Ce minerai est en gros morceaux amorphes, d'un gris de cendre mat ou noirâtre.

Il contient : Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent métallique..... | 0,402 | 1,000 |
| Chlorure d'argent..... | 0,144 | |
| Carbonate de chaux ferrifère. | 0,418 | |
| Argile bitumineuse..... | 0,036 | |

Sa gangue est un calcaire argileux et bitumineux. Ce calcaire est composé, indépendamment de l'argile, de

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chaux..... | 0,427 | Carbonate de chaux.. | 0,762 |
| Magnésie..... | 0,070 | —— de magnésie. | 0,148 |
| Protoxide de fer..... | 0,032 | —— de fer..... | 0,050 |
| ——— de manganèse. | 0,020 | —— de manganèse. | 0,034 |
| Acide carbonique.... | 0,451 | ..... | ..... |
| | 1,000 | | 0,994 |

L'argent y est disséminé en parties non cristallines qui prennent de l'éclat par le frottement, et qu'on ne peut pas isoler exactement par le lavage. Le chlorure n'y est pas apparent. Ce minerai ne renferme pas d'or, et il ne contient qu'une trace de cuivre. Il fond très bien avec addition d'un poids égal au sien de carbonate de soude et autant de borax.

D. *Iodure.* — L'*iodure d'argent* a été découvert par Vauquelin dans un minerai du Mexique : il n'y entre que pour 0,18 environ. — Ce minéral est blanchâtre ou d'un vert jaunâtre, à cassure lamelleuse : on y distingue des parties noires et de l'argent natif. C'est un mélange de carbonate de chaux, d'iodure d'argent, de galène et d'argent natif. — Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique il y a effervescence, et la liqueur tient en suspension deux substances différentes ; la plus pesante est jaunâtre et présente tous les caractères de l'iodure d'argent ; elle fond au chalumeau en répandant des vapeurs purpurines ; traitée par l'acide muriatique elle se colore en brun, et il s'en dégage une belle vapeur violette qui a l'odeur du chlore ; le résidu colore l'alcool d'une manière intense, et les liqueurs donnent du bleu avec l'amidon, etc. Caractères.

Digitized by Google

ARTICLE VI. — *Alliages.*

Caractères. A *Antimoniures.* — Il y en a au moins deux espèces, le *silberspiesglanzerz* et le *spiesglanzsilber*. Ces minéraux sont d'un blanc d'argent ou d'un blanc d'étain, tendres, à cassure lamelleuse; leur p. s. est de 9,44 à 9,82. On les trouve cristallisés sous forme de prismes rectangulaires ou de prismes hexaèdres réguliers. — Au chalumeau, dans le tube ouvert, ils dégagent beaucoup d'oxide d'antimoine, et le grain qui reste s'entoure d'un anneau vitreux d'un jaune sombre. Sur le charbon ils fondent aisément et dégagent de la fumée comme l'antimoine pur, mais moins abondamment; au bout d'un certain temps le globule devient blanc, mat et cristallin; plus tard il se recouvre d'une surface lisse comme du verre; enfin après une insufflation soutenue, il ne reste plus que de l'argent pur; chaque fois que le bouton se fige il devient incandescent au moment où il se solidifie. — Klaproth a analysé des antimoniures de Venzel et d'Andréasberg, et y a trouvé :

Composition.

| | Silberspiesglanzerz. | | | Spiesglanzsilber. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Argent..... | 0,823 | — | 3at | 0,770 | — | 1at |
| Antimoine.. | 0,177 | — | 1 | 0,230 | — | 1 |
| | 1,000 | | | 1,000 | | |

Ces minéraux constituent donc deux espèces bien distinctes. Il paraît certain que l'argent et l'antimoine se trouvent encore combinés dans d'autres proportions.

Caractères. B. *Amalgame, mercure argental.* — L'*amalgame* est d'un blanc d'argent, quelquefois un peu gris, très éclatant, tendre, se laissant couper au couteau. Il cristallise en octaèdre régulier ou en dodécaèdre. Sa p. s. est de 13,755. — Au chalumeau, dans le matras, il bouillonne, éclabousse, donne du mercure et un résidu d'argent un peu boursouflé. On le rencontre le plus ordinairement dans les mines de mercure; souvent alors il est mêlé de mercure coulant, et dans ce cas il est mou. — L'amalgame cristallisé est composé, d'après Klaproth, de :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Argent.... | 0,36 | 1,000 |
| Mercure .. | 0,64 | |

Digitized by Google

Cette composition correspond presque exactement à la formule $Ag\,Hg^2$, qui donne rigoureusement 0,3468 d'argent et 0,6532 de mercure.

## SECTION III.

### *Produits d'arts.*

Lorsque les minerais d'argent renferment du plomb ou du cuivre on les traite en grand comme s'ils ne contenaient que ces deux derniers métaux, et l'on extrait ensuite l'argent soit du plomb, soit du cuivre, soit des mattes riches. On peut voir, pour ce qui concerne les produits métallurgiques, ce qui est relatif au plomb et au cuivre, p. 713 et p. 451.

*Amalgamation.* — Quand les minerais d'argent ne contiennent pas de plomb et ne contiennent que très peu de cuivre, on les soumet à l'amalgamation. On exécute l'amalgamation de deux manières différentes, l'une pratiquée en Europe et l'autre en Amérique. — En Europe on grille au four à réverbère les minerais, qui sont toujours pyriteux, avec addition de un huitième à un dixième de leur poids de sel marin; on *tourne* la matière grillée dans des tonnes avec du mercure et des morceaux de fer, on sépare l'amalgame des boues par lévigation, on distille cet amalgame et l'on raffine ensuite l'argent. La consommation de mercure n'est que de 16 à 18 p. 100 d'argent. — En Amérique, où l'on opère sur des masses immenses et où le combustible manque, on est obligé de suivre un procédé beaucoup moins parfait, et pour obtenir 100 d'argent on consomme 138 de mercure au moins. On ne grille presque jamais : on étend le minerai, réduit en farine, en tas sur des aires bien dressées, on y ajoute en temps opportun 2 à 5 p. 100 de sel marin, $\frac{1}{2}$ à 3 de *magistral* (sulfate de fer ou de cuivre), du mercure et de la chaux; on le fait pétrir par les pieds des mulets, et au bout d'environ six semaines on le lave pour en séparer l'amalgame. — On n'a encore examiné aucun des produits qui résultent de cette manière de procéder;

Digitized by Google

en sorte que la théorie n'en est pas encore parfaitement connue; on sait seulement que la grande consommation de mercure qu'on fait tient à ce que le chlorure d'argent est immédiatement décomposé par ce métal, tandis qu'en Europe c'est le fer qui opère cette décomposition, et que tout le mercure employé se retrouve dans l'amalgame; mais les produits principaux qu'on obtient par le procédé européen, tel qu'il est pratiqué en Saxe, ont été analysés, et l'on sait par conséquent à peu près exactement ce qui se passe dans ce procédé.

Minerais. Le mélange des divers minerais de Freyberg moulus et tout préparés pour être soumis au grillage, a été trouvé composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Quarz..... | 0,278 | | |
| Sulfate de baryte..... | | | |
| Carbonate de chaux..... | 0,050 | | |
| ——— de mangnésie. | 0,030 | | |
| ——— de fer..... | 0,045 | | |
| ——— de manganèse. | 0,042 | | |
| ——— de cuivre..... | 0,012 | | |
| ——— de plomb.... | 0,040 | | |
| Fer..... | 0,197 | pyrite..... | 0,285 |
| Soufre..... | 0,194 | mispickel.... | 0,198 |
| Arsenic..... | 0,092 | | |
| Argent..... | 0,002 | | |
| | 0,982 | | 0,483 |

L'argent paraît être amené en totalité à l'état de chlorure par le grillage; car ayant fait digérer un échantillon de minerai grillé avec de l'ammoniaque, tout ce métal s'est dissous, et en saturant ensuite l'alcali par de l'acide nitrique il s'est précipité sous forme de chlorure. Il est probable que pendant le grillage une partie des autres métaux est amenée, comme l'argent, à l'état de chlorure, à la faveur du sel marin et de l'acide sulfurique que produisent les sulfures; mais ces chlorures sont eux-mêmes ensuite décomposés par le grillage, tandis que le chlorure d'argent reste sans altération.

Digitized by Google

Les boues qui sortent des tonnes ont donné à l'analyse : Boues d'amalgamation.

| | |
|---|---|
| Matières insolubles dans les acides.. | 0,446 |
| Peroxide de fer et arsenic..... | 0,380 |
| Chaux, alumine, acide sulfurique.. | 0,018 |
| Oxide de cuivre..... | 0,010 |
| —— de plomb..... | 0,028 |
| Sels solubles dans l'eau..... | 0,100 |
| | 0,982 |

Elles ne produisent à l'essai que 0,0002 d'argent; ce qui fait voir que ce métal est très exactement séparé par le mercure. M. John a constaté par des essais en petit, que si l'on n'ajoutait pas de sel marin au minerai, plus de la moitié de l'argent se convertirait par le grillage en sulfate soluble.

L'eau d'amalgamation, dans laquelle se trouvent tous les sels solubles qui se forment dans l'opération, contient : Eaux d'amalgamation.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sels anhydres : | Sulfate de soude..... | 0,069 — | 0,526 |
| | Chlorure de sodium..... | 0,019 — | 0,143 |
| | —— de magnésium. | 0,009 — | 0,067 |
| | —— de manganèse.. | 0,036 — | 0,264 |
| | Fer, cuivre, mercure.... | 0,000 — | 0,000 |
| | | 0,133 — | 1,000 |

On emploie cette eau comme engrais.

D'après M. John, l'amalgame contient : Amalgame.

| | |
|---|---|
| Mercure..... | 0,82352 |
| Argent et autres métaux... | 0,17550 |

Celui qui s'écoule immédiatement des tonnes est moins cuivreux que celui qu'on recueille par le lavage des boues dans les cuves; car l'argent provenant de la distillation du premier ne contient que 0,15 à 0,20 de cuivre, tandis que dans le résidu de la distillation du second il y a 0,67 de cuivre sur 0,33 d'argent.

M. John a trouvé dans l'alliage provenant de la distillation d'un amalgame : Alliage distillé.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Argent..... | 0,6900 |
| Cuivre..... | 0,2820 |
| Plomb..... | 0,0073 |
| Nickel..... | 0,0034 |
| Antimoine.... | 0,0030 |
| Arsenic..... | 0,0040 |
| Mercure..... | 0,0020 |
| | 0,9917 |

Argent affiné. On raffine cet argent en le grillant et en le traitant ensuite par l'acide sulfurique. Le résidu fondu est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Argent... | 0,97657 | 0,99999 |
| Cuivre... | 0,02201 | |
| Soufre.... | 0,00141 | |

Le soufre provient d'un reste de sulfate de cuivre non séparé par le lavage, et qui se change ensuite en sulfure.

Argent du Huelgoeth. L'argent qui provient de l'amalgamation du minerai du Huelgoeth, n° 2, page 810, contient :

| | | |
|---|---|---|
| Argent... | 0,9432 | 1,000 |
| Cuivre... | 0,0470 | |
| Fer..... | 0,0098 | |
| Plomb... | trace. | |

*Scories provenant de la poussée des matières d'or et d'argent.* — Dans les établissemens où l'on sépare l'or de l'argent par le moyen de l'acide sulfurique concentré, on commence par amener les matières qu'on a à traiter à ne contenir qu'une certaine proportion *minimum* de cuivre, 0,04 à 0,05 tout au plus, parce que l'expérience a appris que, lorsque la proportion de ce métal est plus forte, la grande quantité de sulfate de cuivre qui se forme, sel qui n'est pas soluble dans l'acide sulfurique concentré, empâte l'alliage et arrête l'action de l'acide. L'opération par laquelle on enrichit les matières qu'on doit soumettre au départ se nomme *poussée*. Voici comment on l'exécute. On chauffe les lingots jusqu'au rouge, et, en les frappant dans cet état, on les réduit aisément en morceaux très petits; on introduit ces morceaux dans des creusets avec un dixième de leur poids de nitre, et l'on chauffe graduellement jusqu'à

Poussée.

Digitized by Google

pleine fusion dans un fourneau à vent : on coule la matière fondue dans une lingotière, on remet sur-le-champ le creuset au feu, on le remplit et l'on recommence une nouvelle opération. Les scories deviennent liquides et nagent sur l'alliage ; les ouvriers les désignent sous le nom de *litharges ;* elles sont compactes, d'un brun-rouge pâle et terne. Lorsqu'on les laisse exposées à l'air elles en attirent promptement l'humidité : broyées dans l'eau, elles abandonnent peu à peu toute la potasse qu'elles contiennent en combinaison. Comme elles sont souvent mélangées de grenailles, pour en avoir d'aussi pures que possible, j'en ai réduit en poudre très fine que j'ai délayée dans beaucoup d'eau, j'ai décanté la liqueur trouble sur un filtre ; j'ai bien lavé le dépôt et je l'ai fait sécher à une douce chaleur. Je me suis servi d'un échantillon que j'avais recueilli moi-même dans l'établissement de Belleville, appartenant à M. Lebel.

Ces scories sont très riches en argent : celles que j'ai examinées ont donné, à l'essai, 0,0864 de ce métal. Lorsqu'on les traite par un acide oxigéné quelconque, autre que l'acide nitrique, une grande partie du cuivre se dissout et se trouve dans la liqueur à l'état de deutoxide, et l'argent reste en totalité dans le résidu à l'état métallique ; l'acide nitrique, au contraire, dissout tout le cuivre et tout l'argent, avec dégagement de gaz nitreux. On pourrait croire, d'après ces faits que l'argent n'est que disséminé à l'état métallique dans les scories ; mais la manière dont celles-ci se comportent avec l'acide muriatique prouve qu'il n'en est pas ainsi : en effet, elles se dissolvent promptement et presque en totalité dans cet acide, et si on lave le résidu avec le même acide étendu d'eau, il n'y reste que l'argent ; mais celui-ci n'est pas en totalité à l'état métallique, il y en a une partie à l'état de chlorure, et l'on peut aisément déterminer la proportion relative du métal et du chlorure par le moyen de l'ammoniaque, qui ne dissout que ce dernier ; or le chlorure ne peut provenir que de l'oxide contenu dans les scories. Lorsqu'on traite celles-ci par un acide oxigéné, l'argent ne reste pas dans la liqueur, parce qu'il



Digitized by Google

est immédiatement réduit et précipité par le protoxide de cuivre, qui est la substance dominante dans les scories. J'ai trouvé dans l'échantillon que j'ai analysé 0,0434 au moins d'argent combiné à l'état d'oxide, et 0,0430 tout au plus d'argent métallique disséminé en particules indiscernables.

Comme l'argent pur n'est pas attaquable par le nitre, il est très probable que dans l'opération de la *poussée* il n'est oxidé que par l'action du deutoxide de cuivre, dont il se produit une certaine quantité soit à la faveur du contact de l'air, soit parce que le nitre se trouve çà et là en excès.

Le meilleur parti qu'on puisse tirer des *litharges* est de les employer pour saturer l'excès d'acide des dissolutions de sulfate d'argent qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur les alliages qu'on soumet au départ; c'est ce que fait M. Lebel : de cette manière non-seulement on extrait tout l'argent contenu dans les litharges, mais encore on économise une partie du cuivre métallique qui est nécessaire pour précipiter l'argent de son sulfate, puisque le protoxide produit le même effet en se suroxidant aux dépens de l'argent qu'il réduit.

Scories tournées.

Dans quelques usines, on broie les litharges avec les débris des creusets, et on les *tourne* avec du mercure; on en sépare, par ce moyen, tout l'argent qui s'y trouve à l'état métallique; mais l'expérience prouve que l'oxide ne se réduit pas et se trouve en totalité dans les résidus : aussi fond-on ceux-ci au fourneau à manche avec d'autres matières, pour en extraire du cuivre argentifère, qu'on emploie ensuite à précipiter l'argent. J'ai trouvé dans un résidu de *litharge tournée* provenant de l'usine de M. Guichard, située rue Chapon, n° 14 :

| | |
|---|---|
| Mélange de protoxide et de deutoxide de cuivre.. | 0,590 |
| Oxide d'argent. ..... | 0,040 |
| Argile (débris de creuset)..... | 0,170 |
| Oxide de fer et alumine..... | 0,070 |
| Carbonate de potasse..... | 0,015 |
| Eau..... | 0,115 |
| | 1,000 |

Digitized by Google

Quand on traite ce résidu par l'acide muriatique il se forme une dissolution brune verdâtre qui contient beaucoup de protochlorure de cuivre ; en lavant la partie insoluble avec de l'ammoniaque il se dissout du chlorure d'argent, et en faisant bouillir ensuite l'argile, qui reste non dissoute, avec de l'acide nitrique pur, on ne peut en extraire que des traces d'argent ; cela prouve que la presque totalité de ce métal se trouve dans la matière à l'état d'oxide.

Emploi du sulfate de cuivre.

La grande quantité de sulfate de cuivre qui se produit dans les ateliers de départ fait que ce sel est tombé à vil prix, et qu'on trouve très difficilement à le vendre. On pourrait s'en servir en remplacement du nitre dans l'opération de la poussée ; j'en ai fait l'essai, qui a parfaitement réussi ; le sel oxide par l'oxigène que l'acide sulfurique abandonne en se transformant en acide sulfureux, et par celui que cède le deutoxide de cuivre en passant à l'état de protoxide. Lorsqu'on chauffe 3$^{kl}$ de cuivre rouge avec 1$^{kl}$ de sulfate de cuivre on a du protoxide pur en masse scoriforme ramollie, mais assez difficilement fusible ; mais si l'on substitue un alliage d'argent et de cuivre au cuivre pur les scories se fondent complètement, parce qu'elles contiennent de l'oxide d'argent. Il se pourrait même que la proportion de cet oxide fût plus grande en opérant la poussée par le sulfate de cuivre qu'en suivant le procédé actuel, et cela n'aurait aucun inconvénient, puisqu'on ne perdrait pas une trace de ce métal ; il en résulterait au contraire l'avantage d'enrichir l'alliage en or.

Les scories étant employées à précipiter l'argent des dissolutions sulfuriques, on voit qu'en se servant du sulfate de cuivre pour faire la poussée, l'oxide contenu dans ce sel agirait d'abord comme oxidant en perdant la moitié de son oxigène, et ensuite comme réductif en reprenant cet oxigène : pour ce dernier effet, il équivaudrait à la moitié du cuivre métallique qu'il renferme.

Il faudrait probablement employer en grand deux parties de sulfate de cuivre cristallisé pour remplacer une partie de nitre ; mais il y aurait à considérer que quand



Digitized by Google

le nitre a produit son effet il est entièrement perdu, tandis que l'oxide de cuivre, qui fait la base du sulfate, se conserve indéfiniment en jouant alternativement le rôle d'oxidant et le rôle de réductif.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

Sous le rapport des essais on doit partager les matières argentifères en deux classes : 1°. matières dans lesquelles l'argent se trouve mêlé ou combiné avec des substances qui ne peuvent pas passer à la coupellation : tels sont la plupart des *sulfures, séléniures, arséniures;* les *alliages avec l'antimoine,* l'*étain,* etc.; les *scories, fonds de coupelles, abstrichs, litharges;* les *matières terreuses* et *ferrugineuses naturelles,* les *matières tournées,* les *débris d'ateliers,* etc.; 2°. matières qui peuvent être immédiatement soumises à la coupellation : ce sont les *alliages* avec le plomb, avec le cuivre, avec le cuivre et le platine; le *sulfure,* le *séléniure,* la *galène,* le *sulfure de cuivre,* quelques *arsénio-sulfures* et le *chlorure.*

Dans tout essai d'argent il faut premièrement obtenir ce métal en alliage avec du plomb, et soumettre ensuite cet alliage à la coupellation pour en séparer le plomb et les diverses substances étrangères à l'argent qu'il peut contenir.

Avant de décrire les divers moyens d'essai des matières argentifères, nous devons faire connaître la manière dont on exprime le *titre,* c'est-à-dire la richesse de ces matières.

*Expression du titre des matières argentifères.* — On exprime actuellement le *titre,* c'est-à-dire la richesse des matières argentifères, en fractions décimales de l'unité. Autrefois ce titre s'exprimait soit en onces, gros et grains contenus dans 100 livres poids de marc, soit en deniers et vingt-quatrièmes de denier. Les deux tableaux suivans donnent la correspondance des titres exprimés selon les deux modes anciens et selon le nouveau.

Digitized by Google

Voici les données élémentaires qui servent de base au calcul :

Le gros = 72 grains ;

L'once = 8 gros = 576 grains ;

La livre = 16 onces = 128 gros = 9216 grains ;

Le quintal = 100 livres = 1600 onces = 12800 gros = 921,600 grains ;

Le dix-millième = 1 gros 20 grains $\frac{16}{100}$ ;

Le denier est divisé en 24 vingt-quatrièmes ; l'unité contient 12 deniers ou 288 vingt-quatrièmes.

*Rapport des onces, gros et grains avec les fractions décimales.*

| Onces, gros, grains. | Décimales. | Décimales et fractions. | Onces, gros, grains. |
|---|---|---|---|
| 16° = 128gr ..... 6 | 0,01000 = 1/100 | 0,0100 = 1/100 | 16° 0gr 0 |
| 15 = 122 ..... | 0,00937 | | |
| ..... | ..... | 0,0090 = 1/111 | 14 3 14 |
| 14 = 112 ..... | 0,00875 | | |
| 13 = 104 ..... | 0,00812 | | |
| ..... | ..... | 0,0080 = 1/125 | 12 6 30 |
| 12 = 96 ..... | 0,00750 | | |
| ..... | ..... | 0,0070 = 1/143 | 11 1 43 |
| 11 = 88 ..... | 0,00687 | | |
| 10 = 80 ..... | 0,00625 | | |
| ..... | ..... | 0,0060 = 1/166 | 9 4 58 |
| 9 = 72 ..... | 0,00562 | | |
| 8 = 64 ..... | 0,00500 = 1/200 | 0,0050 = 1/200 | 8 0 0 |
| 7 = 56 ..... | 0,00437 | | |
| ..... | ..... | 0,0040 = 1/250 | 6 3 14 |
| 6 = 48 ..... | 0,00375 | | |
| ..... | ..... | 0,0033 = 1/300 | 5 0 24 |
| 5 = 40 ..... | 0,00312 | | |
| ..... | ..... | 0,0030 = 1/333 | 4 6 30 |
| 4 = 32 ..... | 0,00250 = 1/400 | 0,0025 = 1/400 | 4 0 0 |
| ..... | ..... | 0,0020 = 1/500 | 3 1 43 |
| 3 = 24 ..... | 0,00187 | | |
| ..... | ..... | 0,00166 = 1/600 | 2 5 24 |
| ..... | ..... | 0,00143 = 1/700 | 2 2 20 |
| 2 = 16 ..... | 0,00125 = 1/800 | 0,00125 = 1/800 | 2 0 0 |
| ..... | ..... | 0,00111 = 1/900 | 1 6 16 |
| ..... | ..... | 0,00100 = 1/100 | 1 4 57 $\frac{1}{18}$ |
| ..... | ..... | 0,00090 = 1/1111 | 1 3 37 |
| ..... | ..... | 0,00080 = 1/1250 | 1 2 16 |
| ..... | ..... | 0,00070 = 1/1428 | 1 0 69 |
| 1 = 8 = 576 | 0,000625 | | |
| ..... | ..... | 0,00060 = 1/1666 | 0 7 48 |
| 7 = 504 | 0,000547 | | |
| ..... | ..... | 0,00050 = 1/2000 | 0 6 29 |
| 6 = 432 | 0,000469 | | |
| ..... | ..... | 0,00040 = 1/2500 | 0 5 8 |

Digitized by Google

| Onces, gros, grains. | Décimales. | Décimales et fractions. | Onces, gros, grains. |
|---|---|---|---|
| o gr | | | o gr g |
| 5 = 360 g | 0,000390 | | |
| ..... | ..... | 0,00033 = 1/3000 | 0 4 19 |
| 4 = 288 | 0,000312 | | |
| ..... | ..... | 0,00030 = 1/3333 | 0 3 60 |
| ..... | ..... | 0,00025 = 1/4000 | 0 3 14 |
| 3 = 216 | 0,000234 | | |
| ..... | ..... | 0,00020 = 1/5000 | 0 2 40 21/100 |
| ..... | ..... | 0,000166 = 1/6000 | 0 2 9 |
| 2 = 144 | 0,000165 | | |
| ..... | ..... | 0,000143 = 1/7000 | 0 1 59 |
| ..... | ..... | 0,000125 = 1/8000 | 0 1 43 |
| ..... | ..... | 0,000111 = 1/9000 | 0 1 30 |
| ..... | ..... | 0,000100 = 1/1000 | 0 1 20 16/100 |
| 1 = 72 | 0,000078 | | |
| 36 | 0,000039 | | |
| 24 | 0,000026 | | |
| 18 | 0,0000195 | | |
| 12 | 0,0000130 | | |
| 9 | 0,0000097 | | |
| 1 | 0,00000108 | | |

*Rapport des deniers et vingt-quatrièmes aux fractions décimales.*

| Deniers. | Décimales. | Vingt-quatrièmes. | Décimales. |
|---|---|---|---|
| 1 = 24 | 0,0833 | 24 | 0,0833 |
| 2 = 48 | 0,1667 | 23 | 0,0799 |
| 3 = 72 | 0,2500 | 22 | 0,0764 |
| 4 = 96 | 0,3333 | 21 | 0,0729 |
| 5 = 120 | 0,4167 | 20 | 0,0694 |
| 6 = 144 | 0,5000 | 19 | 0,0660 |
| 7 = 168 | 0,5833 | 18 | 0,0625 |
| 8 = 192 | 0,6667 | 17 | 0,0590 |
| 9 = 216 | 0,7500 | 16 | 0,0556 |
| 10 = 240 | 0,8333 | 15 | 0,0521 |
| 11 = 264 | 0,9167 | 14 | 0,0486 |
| 12 = 288 | 1,0000 | 13 | 0,0451 |
| | | 12 | 0,0417 |
| | | 11 | 0,0382 |
| | | 10 | 0,0347 |
| | | 9 | 0,0312 |
| | | 8 | 0,0278 |
| | | 7 | 0,0243 |
| | | 6 | 0,0208 |
| | | 5 | 0,0174 |
| | | 4 | 0,0139 |
| | | 3 | 0,0104 |
| | | 2 | 0,0069 |
| | | 1 | 0,003472 |

Digitized by Google

ARTICLE PREMIER. — *Matières de la 1re classe qui ne peuvent pas être coupellées directement.*

Pour séparer l'argent des matières de la première classe et le faire entrer dans un alliage plombifère qui soit susceptible d'être coupellé, on procède de diverses manières qui peuvent se rapporter aux suivantes : 1°. *fusion avec flux réductif;* 2°. *fusion avec réactifs oxidans ;* 3°. *scorification ;* 4°. *amalgamation.*

§ 1er. — Fusion avec flux réductif.

On fond immédiatement avec un flux réductif, par exemple avec du flux noir, toutes les matières plombeuses dans lesquelles le plomb est à l'état d'oxide, telles que les minerais carbonatés, phosphatés, etc., les scories, fonds de coupelles, litharges, etc. On essaie comme pour plomb, par l'un des procédés que nous avons indiqués (page 756), toutes les matières plombeuses argentifères sulfurées, etc., en ayant soin de suivre le mode qui donne la plus forte proportion de plomb, parce que l'expérience a prouvé que bien que la plus grande partie de l'argent se concentre dans les premières portions de plomb qui se séparent, il en reste cependant presque toujours dans les mattes ou dans les scories une certaine quantité; cette quantité est très petite à la vérité, mais non pas toujours négligeable, et d'autant plus grande que ces matières retiennent plus de plomb.

On peut essayer comme pour cuivre tous les minerais argentifères qui donnent du cuivre pur ou presque pur, parce que le cuivre allié d'argent passe immédiatement à la coupellation à l'aide du plomb.

Pour faire les différens essais d'argent avec plomb ou avec cuivre il est quelquefois nécessaire de commencer par griller la matière ; on grille même encore les matières argentifères dans quelques autres circonstances. Ce grillage ne présente rien de particulier; il faut seulement avoir l'attention de graduer très lentement la chaleur, et de la Grillage.

Digitized by Google

ménager beaucoup dans le commencement de l'opération, afin qu'il n'y ait jamais ramollissement, et surtout pour éviter un dégagement trop rapide de vapeurs arsenicales, parce qu'on a remarqué que ces vapeurs entraînent alors avec elles une quantité notable d'argent.

Litharge. On fond encore avec un flux réductif toutes les matières argentifères non plombeuses qui ne renferment pas d'oxides réductibles, et celles dont le charbon ne sépare que des métaux qui ne s'allient pas au plomb, ou des métaux qui du moins ne peuvent pas nuire à la coupellation; mais pour ces sortes de matières il faut ajouter au réductif une certaine quantité de litharge qui puisse produire le plomb métallique avec lequel l'argent doit se trouver allié. On pourrait remplacer le mélange de réductif et de litharge par un mélange de plomb métallique et d'un fondant quelconque; mais le premier mélange est préférable au second, parce que le plomb qu'il produit se trouvant disséminé uniformément dans toute la masse et à l'état naissant ne peut laisser échapper aucune particule d'argent.

Réductif. Le réductif qu'on emploie le plus ordinairement dans ces sortes d'essais est le charbon, soit isolé, soit tel qu'il se trouve dans le flux noir. On peut y substituer l'amidon et les substances analogues que nous avons citées dans le chapitre des essais. La proportion qu'il faut en employer doit varier selon les circonstances, et de telle sorte que l'œuvre ne soit pas trop riche, et qu'on n'obtienne pas une trop forte proportion de plomb. Si l'œuvre était trop riche on courrait risque de perdre de l'argent dans les scories; si l'on obtenait une trop grande masse de plomb la coupellation exigerait beaucoup de temps, et l'on perdrait plus d'argent dans la coupelle que si la masse eût été moindre; l'habitude apprend à connaître les meilleures proportions, en partant de cette donnée, que 1 p. de charbon produit environ 30 p. de plomb avec la litharge, et que 1 p. de flux noir en produit 1 p., etc.

Fondans. Quant aux fondans, on se sert de la litharge, du

Digitized by Google

flux noir, de la potasse perlasse et du borax. La litharge est un flux très commode, parce qu'elle occupe peu d'espace, qu'elle se fond sans se boursoufler, et qu'elle produit des scories bien liquides avec des substances de toutes sortes. L'expérience a montré que toutes les matières pierreuses, argileuses et ferrugineuses fondent très bien avec addition de 8 à 12 p. de litharge au plus. Si l'on ajoute en outre au mélange $\frac{1}{8}$ p. à 1 p. de flux noir ou $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{25}$ de charbon pour 1 p. de minerai, l'essai réussit en général très bien, et l'on obtient de $\frac{1}{8}$ p. à 1 p. de plomb argentifère. Litharge.

Le flux noir peut servir de fondant pour toutes les matières qui ne contiennent pas une trop grande proportion d'alumine ou dans lesquelles la chaux n'est pas la matière dominante : 2 à 3 p. de ce flux suffisent ordinairement. On ajoute alors à l'essai 1 p. de litharge environ, qui est réduite en totalité, et qui ne sert qu'à produire du plomb. Flux noir.

La potasse perlasse produit le même effet que l'alcali du flux noir. Les essayeurs du commerce sont dans l'habitude de s'en servir, parce qu'ils se la procurent facilement; ils ajoutent en même temps à l'essai une certaine quantité de charbon en poudre, etc. Schlutter fond les débris pauvres des ateliers d'orfèvres, mélangés de fragmens de creusets, de verre, etc., avec 2 p. de potasse perlasse lorsqu'ils sont très terreux, et avec 1 p. seulement quand ils contiennent beaucoup de verre; et il ajoute en même temps au mélange un peu de litharge et du plomb granulé. Potasse.

Le borax a, comme la litharge, l'avantage d'être un fondant universel; il est utile surtout pour fondre les matières qui contiennent beaucoup de chaux, telles que les raclures de vieux cadres, etc.; mais il nécessite qu'on prenne de grandes précautions dans l'essai, pour éviter les pertes que pourrait occasioner le boursouflement. Borax.

A Paris on est dans l'usage d'essayer les cendres d'orfèvre comme il suit. On prend 25 grammes de ces cendres encore humides, on les met dans un creuset, et on les Mélange des essayeurs.

Digitized by Google

mélange avec 15 grammes de litharge, 15 grammes de potasse et 15 grammes de borax. On chauffe à creuset découvert tant que la matière bouillonne et se boursoufle; puis quand elle s'est affaissée on met un couvercle sur le creuset, et l'on donne un coup de feu pour faire tout entrer en pleine fusion. Souvent avant de retirer le creuset du feu l'on projette sur la matière fondue une certaine quantité de litharge. Il est ordinairement superflu d'employer un réductif, parce que ces cendres sont mélangées de beaucoup de charbon : si elles n'en contenaient pas il faudrait en ajouter.

Méthode de Schlutter.

Schlutter prescrit de fondre les fragmens de creusets très riches avec 0,70 de litharge et 0,30 de plomb granulé, puis de refondre les scories avec du flux noir, parce qu'il arrive presque toujours qu'elles retiennent du fin.

§ 2. — Fusion avec réactifs oxidans.

Litharge.

Les *réactifs oxidans* dont on fait usage dans l'essai des minerais d'argent sont la litharge et le nitre. On sait que la litharge attaque tous les sulfures, arsénio-sulfures, etc., et qu'elle en oxide à peu près tous les élémens, excepté l'argent, lorsqu'elle est employée en quantité suffisante. Il se réduit une quantité de plomb proportionnelle à la quantité des matières oxidables; en sorte qu'il résulte de l'essai une scorie dans laquelle l'oxide de plomb domine, et un alliage de plomb et d'argent qui ne contient ordinairement que très peu de métaux étrangers, si ce n'est du cuivre, et qui peut être soumis immédiatement à la coupellation. Ce mode d'essai est très commode et très expéditif. On mêle exactement le minerai, pulvérisé et laminé, avec de la litharge; on place le mélange dans un creuset, qu'on peut remplir presque entièrement, parce qu'il n'y a presque jamais boursouflement; on met par-dessus le mélange une couche mince de litharge pure, on chauffe rapidement, et l'on retire le creuset du fourneau aussitôt que la matière est devenue parfaitement liquide. Il y aurait inconvénient à chauffer trop long-temps, parce que la litharge,

Opération.

Digitized by Google

dont l'action est très corrosive, ne tarderait pas à percer le creuset. La proportion de litharge qu'il faut employer dépend de la nature et de la proportion des substances oxidables que contient le minerai. Elle doit être en général fort grande, parce qu'on a reconnu que pour que les scories ne retiennent pas d'argent il est indispensable qu'il n'y reste pas la moindre trace de matières sulfurées; or on sait qu'il faut beaucoup de litharge pour décomposer complètement les sulfures métalliques. Les pyrites en exigent jusqu'à 50 p.; le mispickel, la blende, le sulfure d'antimoine, le cuivre pyriteux, le cobalt gris, les cuivres gris, en exigent 25 à 40 fois leur poids. Pour le sulfure de bismuth 10 p. suffisent, et l'on peut n'en employer que 4 à 5 p. pour la galène et pour le sulfure d'argent. On conçoit que la proportion de litharge strictement nécessaire peut n'être pas aussi grande pour un minerai mêlé de gangues pierreuses que pour un minerai entièrement métallique. Ainsi l'expérience a appris que l'essai des schlichs bruts, ainsi que de ceux qu'on traite en grand par l'amalgamation, se fait très exactement avec 10 à 12 p. de litharge. Proportion de litharge.

On peut essayer aussi par le moyen de la litharge les alliages de l'argent avec les métaux très oxidables, tels que le fer, le zinc, l'antimoine, l'étain; mais pour que l'opération réussisse il faut que les alliages soient réduits en particules très fines, ou tout au moins granulés, et souvent même il est nécessaire de réitérer plusieurs fois les mêmes opérations sur le nouvel alliage plombifère obtenu. Alliages.

Le mode d'essai que nous venons de décrire a en général l'inconvénient de produire une trop grande quantité de plomb : les pyrites en donnent 8 $\frac{1}{2}$ p., le cuivre pyriteux et la blende 7 p., le sulfure d'antimoine, les cuivres gris, environ 6 p., etc. On évite cet inconvénient en effectuant en partie l'oxidation par le nitre. — Le nitre seul, employé en excès, peut oxider toutes les substances combustibles et métalliques qui se trouvent avec l'argent, et même dans certaines circons- Nitre.

Digitized by Google

tances une certaine partie de l'argent lui-même; mais lorsqu'il est en proportion insuffisante pour tout oxider, et que le mélange renferme en même temps de la litharge, après que le nitre a produit son action, la litharge agit à son tour sur le reste des substances oxidables, et il en résulte du plomb qui s'allie avec l'argent devenu libre, et qui entraîne même celui qui aurait pu sans cela être oxidé par le nitre. On peut donc, en employant des proportions convenables de nitre et de litharge, extraire tout l'argent d'un minerai oxidable et obtenir le métal allié avec une proportion de plomb aussi petite qu'on le désire. Quant à la détermination de la meilleure proportion de nitre, on ne peut y parvenir dans chaque circonstance que par tâtonnement, en s'aidant des données suivantes; savoir, qu'il en faut plus de 2 $\frac{1}{2}$ p. pour oxider complètement les pyrites de fer, 1 $\frac{1}{2}$ p. pour le sulfure d'antimoine et $\frac{2}{3}$ pour la galène. On peut d'ailleurs procéder à cette détermination comme il suit. On fond 1 p. du minerai avec 30 p. de litharge au moins, et l'on pèse le culot de plomb : ayant apprécié approximativement le poids *minimum* que doit avoir ce culot pour que l'œuvre ne soit pas trop riche et pour que la coupellation ne soit pas trop embarrassante, on a par différence la quantité de plomb qu'il faudrait laisser dans les scories à l'état d'oxide; or comme on sait par expérience que l'oxidation de 1 p. de plomb exige 0,25 à 0,30 de nitre, il est facile de calculer la quantité de ce sel qu'il est nécessaire d'employer pour atteindre le but qu'on se propose. — Quand le minerai contient du soufre, ce combustible produit avec le nitre du sulfate de potasse qui surnage la scorie sans s'y combiner, et il n'y a que la potasse qui provient de la portion de sel décomposée par les métaux oxidables, qui agisse comme fondant.

Proportion.

Opération.

Avantages.

L'essai des matières argentifères par le moyen du nitre est avantageux et commode dans une multitude de circonstances. Si l'on voulait par exemple déterminer très exactement la proportion d'argent contenue dans une ga-

Digitized by Google

lène très pauvre, on pourrait fondre une grande quantité de cette galène, 100 grammes et même plus, avec 30 à 40 grammes de nitre et 100 grammes de carbonate de soude ou mieux 100 grammes de litharge, qui ne seraient l'un et l'autre employés que pour fondre les gangues et pour tempérer la déflagration, et tout l'argent se trouverait concentré ainsi dans une très petite quantité de plomb.

Quelquefois on fait l'essai avec une quantité de nitre un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour oxider complètement; puis quand le mélange est bien fondu l'on y introduit du plomb métallique, en ayant grand soin d'en recouvrir toute sa surface; pour cela on se sert soit de plomb granulé, soit d'un mélange convenable de litharge et de charbon, ou de litharge et de galène, soit encore de plomb réduit en feuilles minces et assez larges pour couvrir tout le bain. La pluie de plomb métallique qui traverse les matières fondues saisit les particules d'argent disséminées, et les réunit en alliage. Cependant il ne faudrait pas toujours avoir pleine confiance dans ce procédé. Si l'on employait un excès de nitre avec des substances susceptibles de produire des peroxides capables d'attaquer l'argent, telles que les substances cuivreuses, le plomb ajouté ensuite réduirait bien la plus grande partie de l'argent passé à l'état d'oxide; mais il arriverait souvent qu'il ne le réduirait pas en totalité.

Nitre et plomb.

Inconvéniens.

Nous citerons pour exemples d'application de ce procédé l'essai du sulfure d'antimoine argentifère et aurifère de New-Wied, dans le Grand-Duché du Rhin, et celui du speiss de nickel.

Sulfure d'antimoine.

| | | |
|---|---|---|
| | 100 p. | de sulfure d'antimoine, |
| | 100 | de carbonate de soude, |
| et | 140 | de nitre, |

se sont parfaitement fondues, et la totalité du sulfure a été attaquée sans projection avant même qu'il y ait fusion. — Ayant mis ensuite sur le bain une feuille de plomb pesant 40 p., on a eu un culot pesant 30 p., et qui contenait exactement tout le fin.

Le plomb qu'on obtient en fondant le speiss de nic-

Speiss de nickel.

Digitized by Google

kel avec la litharge, lors même qu'on emploie 20 p. de cette substance, n'est jamais assez pur pour pouvoir passer immédiatement à la coupelle; il renferme 0,04 à 0,05 de nickel, d'arsenic et de soufre qui forment à la surface du bain une croûte qui ne disparaît pas à la fin de l'opération, et qui noie l'essai. Il est donc nécessaire de scorifier le plomb avant de le soumettre à la coupellation. Mais l'essai se fait beaucoup plus promptement et plus simplement en fondant le speiss avec 10 p. de litharge et 2 p. de nitre, puis couvrant le bain avec 1 à 2 p. de plomb laminé : l'oxidation a lieu en totalité aux dépens du nitre, sans déflagration ni boursouflement, et en donnant un coup de feu un peu fort la scorie devient bien liquide. Le culot de plomb qu'on obtient contient tout l'argent, et se coupelle sans difficulté. On pourrait remplacer les 2 p. de nitre par 3 p. de nitrate de plomb.

### § 3. — Scorification.

La *scorification* a pour résultat, comme la fusion avec la litharge, de produire un alliage d'argent et de plomb susceptible d'être coupellé, et une scorie très fusible qui se compose d'oxide de plomb et de toutes les substances étrangères à l'argent, amenées à l'état d'oxide; mais dans la fusion l'oxidation de ces matières a lieu par l'action de la litharge qui fournit en même temps, en se réduisant, le plomb qui doit entrer dans l'alliage; tandis que dans la scorification toutes les matières sont oxidées par voie de grillage, au moyen de l'oxigène de l'air, et que la litharge elle-même est produite par l'oxidation d'une partie du plomb métallique qu'on mélange avec le minerai à essayer. Pour faire cette opération on se sert de vases ronds en terre réfractaire, semblables aux têts à rôtir, mais un peu plus profonds; on donne à ces vases le nom de *scorificatoires* ou de *catins*. On les chauffe sous la moufle d'un fourneau de coupelle, et l'on peut faire autant d'essais à la fois que la moufle peut contenir de scorificatoires; à Freyberg il en entre jusqu'à trente.

Scorificatoires.

Digitized by Google

Avant d'introduire les scorificatoires dans le fourneau, on met dans chacun d'eux un poids déterminé de minerai réduit en poudre ; qu'on mélange intimement avec une certaine quantité de plomb granulé ; on chauffe fortement pendant environ un quart d'heure en fermant la porte de la moufle, pour faire fondre le plomb ; puis on diminue la chaleur et l'on donne accès à l'air en ouvrant les portes. Le courant qui s'établit dans la moufle commence aussitôt le grillage, et ce grillage se continue de lui-même sans qu'il soit nécessaire d'agiter continuellement, comme il faut le faire lorsqu'on a à griller des substances qui doivent rester en poudre. Par l'effet de l'oxidation il se forme sur le bain métallique des scories qui sont rejetées sur les bords, et qui, augmentant successivement, finissent par recouvrir ce bain tout-à-fait : on dit alors que l'éclair a lieu. Ces scories, qui souvent sont solides dans les premiers momens, deviennent de plus en plus molles, et finissent par être tout-à-fait liquides, parce qu'à mesure que l'opération avance, la proportion d'oxide de plomb qu'elles contiennent augmente considérablement. Quand on juge que la scorification a été poussée assez loin, on sonde la matière avec un crochet de fer, on l'agite pour mêler dans la masse les parties dures ou pâteuses qui pourraient s'être attachées au fond du têt ou sur ses bords, et ensuite on donne un fort coup de feu, afin de liquéfier les scories aussi complètement que possible. On reconnaît que celles-ci sont suffisamment fluides, lorsqu'en y plongeant un crochet de fer rougi au feu, ce crochet ne se recouvre que d'un léger enduit qui en s'écoulant ne forme pas une goutte solide à l'extrémité. Cette condition de liquidité est indispensable pour que les globules métalliques puissent se réunir tous en un seul culot. Lorsqu'on ne parvient pas à l'atteindre, c'est qu'on n'a pas poussé assez loin la scorification, et il faut alors la continuer ; ou qu'on n'a pas employé une assez grande proportion de plomb et de fondans, et dans ce cas il faut en ajouter une nouvelle dose, ou, ce qui est préférable, recommencer l'essai avec des proportions plus

Opération.

Digitized by Google

fortes. Quand l'opération est terminée on retire le scorificatoire avec une pince à croissant (Pl. 9, fig. 15), et l'on coule immédiatement les matières qu'il contient dans une lingotière hémisphérique en fer : les parties métalliques gagnent le fond ; et comme le refroidissement est subit, elles n'adhèrent pas à la lingotière et forment un culot que recouvrent les scories. Celles-ci s'en détachent aisément par le choc du marteau : elles doivent être vitreuses et bien homogènes ; leur couleur varie du brun au jaune et au verdâtre : il est toujours bon d'examiner si elles ne renferment pas quelques grenailles métalliques. Le culot métallique doit être aussi ductile que du plomb pur, sans quoi il ne pourrait pas passer à la coupellation, et il faudrait le soumettre à une nouvelle scorification. En général il est avantageux de pousser la scorification très loin, parce que l'expérience a prouvé qu'il se perd moins d'argent dans cette opération qu'il ne s'en perd dans la coupellation qui doit la suivre quand le culot est considérable. Cependant il y a une limite : en effet on conçoit que si on laissait l'œuvre s'enrichir par trop, les moindres pertes de grenailles en causeraient une notable sur l'argent. En outre, comme la litharge exerce une action très corrosive sur les matières terreuses, si l'opération durait trop long-temps, il arriverait que le scorificatoire se percerait, et que l'on courrait le risque de manquer l'essai. Le culot de plomb qui reste pour être coupellé doit peser environ 15 grammes lorsqu'on opère sur des minerais de richesse ordinaire. La durée d'une scorification doit être d'une heure au plus, et dans les ateliers métallurgiques, où l'on a une grande habitude de ce travail, on l'effectue presque toujours en une demi-heure. On rend les scorificatoires un peu moins perméables à la litharge en les frottant intérieurement avec de la craie ou avec de la sanguine.

Dans les essais qui exigent un très grand soin, qui ont pour objet, par exemple, de juger des contestations entre des exploitans et des propriétaires d'usines, on distingue trois périodes dans l'opération ; savoir, le grillage, la fu-

Digitized by Google

sion et la scorification. On donne d'abord un coup de feu ; mais on ouvre la porte du fourneau aussitôt que le plomb est fondu. On voit alors le minerai, spécifiquement plus léger que le métal, nager à la surface du bain, et y former une proéminence; le grillage commence alors, et l'on peut reconnaître par l'aspect des vapeurs la nature des substances qui se brûlent. Le soufre produit des vapeurs d'un gris clair, le zinc des vapeurs blanches épaisses et une flamme blanche brillante ; l'arsenic des vapeurs d'un blanc grisâtre, l'antimoine des vapeurs d'un beau rouge, etc. Lorsqu'on n'aperçoit plus de fumées, que le minerai a disparu, et que le bain de plomb métallique se découvre, le grillage est terminé : cette période dure dix-huit à vingt minutes. On donne à cette époque un coup de feu très fort pour faire entrer les scories en pleine fusion. On reconnaît que la fusion est complète aux signes suivans : au moment où l'on ouvre la moufle le culot devient d'un rouge-blanc, avec une ceinture gris noirâtre ; il s'élève du bain des fumées de plomb d'un blanc clair ; la scorie paraît sous forme d'anneau qui entoure le bain métallique ; la troisième période commence alors. On refroidit le fourneau comme pendant le grillage, et on laisse le plomb se scorifier jusqu'à ce que le bain soit entièrement recouvert d'oxide fondu ; cette dernière période dure ordinairement quinze minutes. On donne un dernier coup de feu pendant cinq à six minutes, et l'on coule dans une lingotière.

La scorification s'applique à toutes les matières argentifères sans exception, et c'est en même temps le moyen d'essai le plus exact : c'est aussi le plus commode lorsqu'on a un grand nombre d'essais à faire à la fois, et qu'on peut disposer d'une moufle toujours chaude, comme dans les usines où l'on traite des minerais d'argent. Quand les matières argentifères sont pierreuses, l'oxide de plomb qui se forme par le grillage se combine avec les pierres et les fait fondre, tandis que l'argent se combine avec le reste du plomb. Quand ces matières sont métalliques les métaux oxidables absorbent l'oxigène de l'air, et les oxides forment avec la litharge qui se produit en même temps, une combinaison Avantages.



Digitized by Google

qui devient bien fusible quand la proportion de la litharge s'est accrue jusqu'à un certain point, et si la scorification a été poussée suffisamment loin, le culot de plomb ne peut contenir, outre l'argent, qu'une certaine quantité de cuivre qui ne l'empêche pas de passer à la coupellation.

Particularité. Ce qu'il y a de particulier dans la scorification, c'est que, quelque petite que soit la proportion de plomb qu'on emploie, à la fin de l'opération les scories ne contiennent jamais d'oxi-sulfure. En effet ces oxi-sulfures, quand même ils se produiraient dans le courant de la scorification, seraient complètement décomposés par le grillage : de là il suit que les scories ne peuvent que rarement retenir de l'argent en combinaison, et que quant à la proportion de plomb à employer, il suffit qu'elle soit telle que les scories deviennent liquides, et que le culot à coupeller ait un poids convenable. Nous avons vu qu'il en est autrement lorsqu'on essaie par la litharge des sulfures ou des arsénio-sulfures; car il faut dans ce cas employer 30 et jusqu'à 50 p. de litharge pour éviter que les scories contiennent des sulfures en combinaison, parce qu'alors elles pourraient retenir une quantité notable d'argent.

Plomb et borax. A la rigueur toutes les scorifications peuvent se faire avec simple addition de plomb granulé; mais on a reconnu que l'opération marchait beaucoup plus vite, et que par suite les têts se perçaient moins souvent quand on employait du borax. Ce sel dissout les oxides à mesure qu'ils se produisent, ainsi que les gangues, et forme avec ces matières des scories qui sont très liquides dès le commencement de l'opération; ce qui n'a pas lieu quand on ne se sert que de plomb, parce que la litharge, qui peut seule alors déterminer la fusion, ne se trouve dans les scories en proportion suffisante pour cela qu'à une époque déjà très avancée de la scorification. Quand les scories sont liquides dès le commencement de l'opération, ainsi que cela arrive lorsqu'on fait usage du borax, elles sont continuellement rejetées sur les bords du scorificatoire, et elles forment à la surface du bain un anneau qui laisse au centre la matière métallique à découvert sur une étendue d'abord considé-

Digitized by Google

rable, et qui va sans cesse en diminuant. Le courant d'air étant ainsi continuellement en contact immédiat avec les métaux fondus en détermine rapidement l'oxidation, tandis que cette oxidation est beaucoup plus lente quand les scories n'étant pas fondues, nagent çà et là à la surface du bain. La proportion de plomb et de borax nécessaire pour opérer une scorification varie beaucoup, selon la nature des substances soumises à l'essai, et doit être d'autant plus grande que ces substances, ou les oxides qui doivent en résulter, sont de plus difficile fusion. Dans les cas les plus ordinaires, on emploie 16 p. de plomb et 1 p. de borax vitreux; mais quelquefois il faut jusqu'à 32 p. de plomb et 3 p. de borax : une forte proportion de borax est utile, surtout pour les matières qui contiennent beaucoup de chaux, d'oxide de zinc et d'oxide d'étain. Au lieu de borax on employait autrefois du verre de plomb, qui agit comme fondant sur les bases, par la silice qu'il renferme; mais on conçoit facilement que l'action fondante de ce réactif est beaucoup moindre que celle du borax. Verre de plomb.

Il y a quelques substances qui se scorifient très facilement avec une très petite quantité de plomb. Ainsi, pour la galène et pour le sulfure de cuivre, 2 p. de plomb suffiraient à la rigueur; on en emploie cependant jusqu'à 8 p. quand ces sulfures renferment beaucoup de gangue. — Pour le cuivre gris arsenical de Sainte-Marie-aux-Mines, 6 à 7 p. pourraient donner un bon résultat; mais il est plus sûr d'en employer un peu plus. — On peut scorifier l'antimoniure d'argent avec 8 p. de plomb; mais d'après les expériences qui ont été faites au Hartz, il paraît qu'il reste dans les scories environ $\frac{1}{140}$ de l'argent; avec 16 p. de plomb on perd encore environ $\frac{1}{500}$ de fin; mais en ajoutant 3 p. de borax aux 16 p. de plomb, les scories ne retiennent pas la plus petite trace d'argent, et l'essai est parfaitement exact. — Il est très difficile de séparer complètement l'étain de l'argent par la *voie sèche :* pour y parvenir, le meilleur moyen consiste à griller l'alliage dans un scorificatoire, à y ajouter ensuite 16 p. de plomb et 3 p. de borax au moins, et à continuer ensuite Proportion du plomb. Étain et argent.



Digitized by Google

l'opération comme à l'ordinaire. Quelques docimasistes conseillent d'ajouter à l'alliage $\frac{1}{8}$ p. de limaille de fer, et prétendent que cette addition facilite beaucoup la scorification.

Speiss de nickel. — Le speiss de nickel renferme presque toujours de l'argent, et c'est une des substances les plus difficiles à essayer pour doser ce métal. Cela tient à ce que le nickel ne peut pas passer à la coupellation, et à ce que ce métal n'étant pas très oxidable, il en reste dans le plomb jusqu'à ce que la plus grande partie de celui-ci ait été transformée en litharge. Ordinairement on scorifie le speiss avec 16 p. de plomb, et l'on recommence la même opération deux fois et même trois fois de suite, en ajoutant à chaque fois une nouvelle dose de plomb. Nous avons donné plus haut un mode plus expéditif. On réussirait probablement aussi en grillant le speiss dans le têt avant d'y ajouter du plomb pour faire la scorification.

### § 4. — Amalgamation.

Il y a un certain nombre de matières argentifères dont on pourrait faire l'essai par le moyen de l'*amalgamation* : ce sont celles qu'on traite en grand par ce moyen, c'est-à-dire celles qui contiennent de l'*argent natif*, du *chlorure*, des *sulfures* ou *arsénio-sulfures*, et qui ne renferment ni plomb ni cuivre. Cependant on emploie très rarement ce procédé, parce qu'il est long, embarrassant, et en même temps moins exact que ceux que nous avons décrits. Il y a néanmoins des cas où il peut être utile de s'en servir, par exemple si l'on veut savoir comment se comporte un minerai qu'on voudrait traiter en grand de cette manière.

Inconvénients.

Grillage. Lorsque l'argent se trouve disséminé dans le minerai à l'état natif ou à l'état de chlorure, on peut le soumettre immédiatement à l'amalgamation ; mais quand il est sulfuré ou même intimement mélangé dans d'autres sulfures, par exemple dans des pyrites arsenicales, comme cela arrive souvent, il faut, pour le mettre à nu, faire subir une opération préliminaire au minerai : on grille celui-ci avec du sel marin, à une chaleur modérée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs sulfureuses ni arsenicales, ainsi que cela se pratique en grand en Europe ; on

Opération.

Digitized by Google

triture ensuite le minerai réduit en poudre impalpable, et humecté avec du mercure pendant plusieurs heures, en favorisant la combinaison par une douce chaleur, ou en arrosant de temps en temps le mélange avec de l'eau chaude : on lave par décantation, pour enlever les gangues stériles, puis on distille l'amalgame, avec de très grandes précautions, dans un petit matras, et l'on chauffe fortement le résidu dans une coupelle sous la moufle, pour en dégager les dernières portions de mercure. Lorsque ce résidu est peu considérable, pour n'en rien perdre et pour qu'il ne forme qu'un seul bouton, on l'enveloppe dans une feuille de plomb en le passant à la coupelle. Quand au contraire on opère sur une quantité considérable d'amalgame, on passe celui-ci à travers une peau de chamois avant de le distiller, pour en séparer l'excès de mercure.

Si le minerai contenait du plomb, du cuivre, etc., ces métaux se trouveraient pour la plus grande partie avec l'argent dans l'amalgame; alors, pour doser l'argent avec exactitude, il faudrait coupeller le résidu de la distillation de l'amalgame avec une proportion convenable de plomb.

ARTICLE II. — *Matières qui peuvent être immédiatement soumises à la coupellation.*

La coupellation est une opération des plus ingénieuses qui aient été imaginées : on la connaît depuis un temps immémorial; elle a beaucoup de rapport avec la scorification et elle s'effectue à peu près de la même manière. Comme celle-ci elle a pour but de séparer l'argent et l'or de diverses substances étrangères par le moyen du plomb; mais elle en diffère en ce que les scories sont absorbées par la matière du vase appelé *coupelle*, dans lequel on opère, au lieu de rester sur le bain; en sorte que celui-ci étant toujours à découvert et exposé au contact de l'air, on parvient à oxider non-seulement les métaux étrangers, mais encore tout le plomb, et qu'il ne reste à la fin que de l'argent ou de l'or, purs ou alliés entre eux. La coupellation exigeant comme condition indispensable que les scories aient la faculté de s'imbiber dans la coupelle, on conçoit pourquoi

Digitized by Google

elle ne peut s'appliquer qu'à un certain nombre de substances, et non pas à toutes, comme la scorification. Le plomb et le bismuth sont les seuls métaux dont les oxides à l'état de pureté aient la faculté de pénétrer la matière des coupelles ; mais à la faveur de l'un ou de l'autre, divers oxides qui isolément formeraient sur la coupelle des scories infusibles, acquièrent la propriété de la traverser. Lors donc qu'on a une coupellation à faire, il faut commencer par combiner la substance avec une proportion de plomb ou de bismuth suffisante pour que les oxides de ces métaux puissent entraîner dans la coupelle toutes les substances étrangères oxidées elles-mêmes pendant l'opération : cette proportion varie selon la nature des substances et selon les circonstances. Plus tard nous dirons ce qu'elle doit être pour les cas principaux.

Coupelles. Les *coupelles* ou vases poreux dans lesquels on fait l'opération que nous décrivons, doivent avoir une texture assez lâche pour que les oxides y pénètrent facilement, et en même temps une solidité suffisante pour qu'on puisse les manier sans les briser ; et de plus elles doivent être d'une nature telle qu'elles ne puissent pas être fondues par les oxides de plomb ou de bismuth. Il y aurait un grand nombre de substances qui pourraient remplir ces conditions.

Fourneaux. On opère les coupellations dans les fourneaux à moufle, qui portent aussi le nom de *fourneaux de coupelles* : nous les avons décrits (T. I, p. 154). La température de ces fourneaux varie selon leur grandeur, la hauteur de la cheminée, la disposition des grilles, etc. La chaleur est aussi différente dans les différentes parties de la moufle. Dans une moufle de forme ordinaire qui donne 21° p. au fond, la chaleur est seulement de 12° au milieu, et de 8° sur le devant. Dans les fourneaux qui servent habituellement pour faire l'essai des monnaies d'argent, le fond de la moufle est à 24° p.

Opération. Voici comment se fait une coupellation ordinaire. Le fourneau étant échauffé, on couvre la sole de la moufle de coupelles, en plaçant les plus grandes vers le fond ; et si l'on

Digitized by Google

a besoin qu'elles s'échauffent le plus promptement possible, on les pose sens dessus dessous, et on les retourne au moment où l'on va s'en servir, en les saisissant avec précaution, pour ne pas les briser, avec une pince légère et élastique (fig. 14, pl. 9); dès qu'elles sont chaudes, et que l'intérieur de la moufle paraît d'un rouge légèrement blanc, on peut y introduire la matière à coupeller. Lorsque les coupelles ont été placées dès le commencement dans leur position naturelle, il faut avoir grande attention d'expulser à l'aide d'un bon soufflet les cendres et les poussières qui pourraient être tombées dedans. — La matière à coupeller est tantôt un alliage qui peut passer sans addition, et tantôt un composé qui nécessite une addition de plomb. Dans le premier cas on saisit l'alliage avec la pince légère, et on le pose doucement dans la coupelle; dans le second cas on enveloppe la substance à coupeller dans une feuille de plomb d'un poids convenable, et l'on pose le tout dans la coupelle, ou bien on commence par mettre dans celle-ci la quantité de plomb qui est nécessaire, et quand ce plomb est entré en pleine fusion, on y introduit l'autre substance, en faisant en sorte d'éviter de trop agiter le bain, pour éviter de faire des pertes par les éclaboussures. Si la substance à coupeller est en très petits morceaux, en grenailles ou en poudre, on l'enveloppe dans une feuille de papier joseph, ou, ce qui vaut beaucoup mieux, dans une feuille très mince de plomb laminé, en donnant au paquet une forme à peu près sphérique, et l'on enfonce légèrement ce paquet dans le bain. Quelquefois on met la matière dans une petite cuillère en fer (fig. 16), et on la fait tomber peu à peu dans le plomb fondu; mais ce moyen expose à faire des pertes. — Quand les coupelles ont été remplies, on ferme le fourneau pendant quelques instans, soit avec la porte, soit avec quelques gros charbons allumés, pour que les métaux fondus prennent la température de la moufle, puis on le débouche pour donner accès à l'air : le bain métallique est alors ce qu'on appelle *découvert*, c'est-à-dire qu'il présente une surface convexe bien lisse et sans scories; dès qu'il reçoit le contact de l'air il devient très éclatant, et on le voit se recouvrir de

Digitized by Google

taches lumineuses et irisées qui se promènent à la surface et se précipitent vers les bords ; ces taches sont produites par l'oxide de plomb fondu qui se forme sans cesse, et qui, recouvrant le bain en forme de pellicule très mince mais d'épaisseur variable, offre le phénomène des anneaux colorés. La litharge fondue, ayant la faculté de mouiller la coupelle, est rapidement absorbée par celle-ci quand la matière est suffisamment poreuse, en sorte que l'alliage métallique se découvre à chaque instant pour s'oxider aussitôt, et qu'il s'établit à sa surface un mouvement continuel qui part du centre et aboutit à la circonférence. En même temps il s'élève des coupelles une fumée visible qui serpente dans l'intérieur de la moufle : cette fumée est de la vapeur de plomb qui brûle au milieu de l'air. Bientôt on aperçoit une tache annulaire sur la coupelle, autour du métal, et cette tache augmente sans cesse, et finit par s'étendre jusque sur les bords. A mesure que l'opération avance, le bain métallique ou l'*œuvre* diminue et s'arrondit de plus en plus, les points brillans dont il est couvert deviennent plus grands et se meuvent plus vivement ; enfin, lorsque les dernières portions de plomb se séparent, le bouton semble agité d'un mouvement rapide qui le fait tourner sur lui-même ; il jette un grand éclat, et il présente sur toute sa surface des rubans colorés de toutes les couleurs de l'iris ; puis tout-à-coup l'agitation cesse, toutes les couleurs disparaissent, et le bouton, devenu mat et immobile, s'aperçoit à peine ; après quelques instans il reparaît avec l'aspect de l'argent pur. Ce dernier terme de la coupellation est ce qu'on appelle *éclair, fulguration* ou *coruscation*.

Éclair.

Si l'on retirait le bouton de la moufle aussitôt après l'éclair, il serait sujet à *rocher;* ce qu'il est très essentiel d'éviter, surtout quand ce bouton est un peu gros, parce qu'il pourrait en résulter des pertes. On dit qu'un bouton a roché lorsque sa surface est recouverte d'aspérités mamelonnées et cristallines semblables à une végétation. Cet effet provient de ce que, quand on met les boutons fondus subitement au contact de l'air froid, l'argent se solidifie à la surface pendant qu'il est encore liquide dans l'intérieur; la croûte

Boutons rochés.

Digitized by Google

solide se contractant par l'effet du refroidissement, presse fortement le liquide, qui finit par s'ouvrir des passages par lesquels il sort, et autour desquels il se solidifie dès qu'il reçoit le contact de l'air. Or il arrive souvent, lorsque la contraction est forte, qu'une petite partie de l'argent est lancée au dehors sous forme de grenailles qui sont perdues. Il faut donc, après l'éclair, laisser quelques instans les coupelles dans le fourneau, et les approcher peu à peu de la porte avant de les retirer, afin que le refroidissement soit graduel et lent. Ces précautions sont à peu près superflues lorsque les boutons ne sont pas plus gros que la tête d'une forte épingle. Refroidissement.

Comme l'argent est sensiblement volatil, il est essentiel, pour en perdre le moins possible, de ne pas faire la coupellation à une température trop élevée; d'un autre côté, la chaleur doit être assez forte pour que la litharge soit bien liquide et puisse être absorbée par la coupelle; et de plus, si elle était par trop basse, l'opération durerait très long-temps, et la perte par volatilisation pourrait être aussi considérable que si l'essai eût été fait plus rapidement à une température plus haute. L'expérience a appris que la chaleur est trop forte lorsque les coupelles sont d'un rouge blanc et qu'on les distingue à peine de la matière métallique qu'elles contiennent, et lorsque la fumée est peu visible et s'élève rapidement jusqu'à la voûte de la moufle. Au contraire la chaleur est trop faible quand la fumée est épaisse, lourde, et rampe dans la moufle, et qu'on voit la litharge, trop peu liquide pour être absorbée, s'amasser en bourrelets et en paillettes autour de l'essai. Lorsque le degré de chaleur est convenable, la coupelle est rouge, et le métal fondu est beaucoup plus lumineux et très net. Température.

En général, il est bon de *donner chaud* dans le commencement pour *découvrir,* puis de refroidir, et de donner encore chaud à la fin pendant quelques instans pour faire passer l'éclair. Il n'y a pas d'inconvénient à donner chaud au commencement, parce que l'*œuvre* étant alors pauvre, on ne peut pas perdre beaucoup d'argent par volatilisation; le coup de feu qu'on donne à la fin a pour objet

Digitized by Google

de séparer les dernières traces de plomb, qu'il est très difficile d'enlever à l'argent; mais ce coup de feu doit durer peu, sans quoi il y aurait une perte notable par volatilisation. Lorsqu'on fait l'essai de matières argentifères très pauvres, comme le sont le plus souvent les minerais d'argent, on peut sans inconvénient chauffer un peu fortement pendant toute la durée de la coupellation. Généralement il vaut mieux que la température soit un peu trop élevée que trop basse. Quelquefois, lorsqu'on veut refroidir un peu une coupelle sans diminuer sensiblement la chaleur de celles qui l'entourent, on met à côté d'elle des fragmens de têts ou des petits rouleaux d'argile qu'on nomme *instrumens*. On peut aussi produire un refroidissement très sensible dans une coupelle qui marche trop vite, en tenant une pince froide à quelque distance au-dessus d'elle.

Instrumens.

Courant d'air.

La vitesse du courant d'air qu'on fait passer dans la moufle est encore une chose essentielle au succès de l'opération : un courant trop fort refroidit la coupelle, oxide trop rapidement, et peut *noyer* l'essai; avec un courant trop faible l'opération marche lentement, et l'essai restant long-temps au feu, la perte d'argent augmente. L'habitude apprend à connaître le degré le plus convenable. La vitesse du courant qui traverse la moufle quand elle est ouverte varie avec les dimensions des fentes qu'on pratique au fond et sur les côtés; mais en outre on peut à volonté diminuer la masse d'air qui entre à chaque instant, en bouchant en partie l'ouverture avec des charbons allumés; on peut même, en plaçant convenablement les charbons, faire affluer l'air d'un côté plus que de l'autre, et par conséquent accélérer l'oxidation dans quelques coupelles, tandis qu'on la ralentit dans les autres.

Essai noyé.

Lorsque la litharge se produit trop rapidement pour qu'elle puisse être absorbée à mesure par la coupelle, ou lorsqu'elle est trop peu liquide, ce qui peut provenir, ou de ce que le fourneau est trop froid, ou de ce que les autres oxides qui se produisent en même temps diminuent sa fusibilité, elle s'accumule peu à peu sur le bain métallique,

Digitized by Google

en formant d'abord un anneau qui enveloppe sa circonférence, et qui, s'étendant peu à peu, finit par recouvrir toute sa surface. L'essai devient terne et ne présente plus aucun mouvement : on dit alors qu'*il est noyé*. Lorsqu'on suit attentivement l'opération, il est presque toujours possible d'éviter cet accident, si au moment où les premiers signes qui peuvent le faire craindre se manifestent, on élève la température de la coupelle, soit en la poussant au fond de la moufle, soit en augmentant le tirage du fourneau, et si l'on diminue en même temps l'accès de l'air en fermant la porte en partie avec des charbons allumés. On peut même souvent faire *revenir* un essai tout-à-fait *noyé*. Il suffit presque toujours pour cela de le réchauffer fortement et de le soustraire en même temps au contact de l'air, en fermant la porte du fourneau et donnant un bon coup de feu. Si la marche d'autres essais empêche de fermer la moufle, il faut entourer la coupelle noyée avec des charbons allumés, et même la recouvrir avec un charbon sur lequel on a soufflé pour enlever la cendre. Quand on a lieu de croire que c'est l'abondance des oxides étrangers qui diminue la liquidité de la litharge, on ajoute à l'essai une nouvelle dose de plomb; enfin on peut encore quelquefois tirer parti d'un essai noyé, en le considérant comme une scorification préalable : dans ce cas, après l'avoir chauffé fortement, on le retire, et quand la coupelle est froide, on la brise, on recueille le culot métallique, qu'on nettoie exactement en le frappant à petits coups de marteau et en le frottant dans l'eau, et on le soumet ensuite à une nouvelle coupellation. Quoi qu'il en soit, lorsqu'un essai noyé n'est revenu que difficilement, on ne doit pas regarder le résultat comme bien certain, et il convient de le vérifier par une nouvelle expérience. Remède.

On reconnaît qu'un essai a bien *passé*, à l'aspect du bouton : celui-ci doit être bien arrondi, blanc et clair, cristallin en-dessous, et il doit se détacher aisément de la coupelle; quand il retient du plomb, le bouton est brillant en-dessous, livide à sa partie supérieure, et il n'adhère pas du tout à la coupelle. Caractères d'un bon essai.

Digitized by Google

Pesée. Pour prendre le poids du bouton on le saisit avec une petite pince, on l'examine à la loupe, on le brosse à la partie inférieure pour en détacher quelques petits fragmens de litharge qui s'y trouvent quelquefois attachés, et on le met dans le plateau d'une balance sensible au demi-milligramme. Il va sans dire qu'on doit retrancher du poids obtenu le poids du grain d'argent que le plomb employé dans la coupellation et la litharge dont on a pu se servir dans les opérations préliminaires auraient produit seuls : il faut donc connaître d'avance la richesse de ces matières ; il n'y en a pas qui soient absolument exemptes d'argent ; les plus pauvres en contiennent de 0,00001 à 0,0001. Quelquefois on passe dans une coupelle placée à côté de celle dans laquelle on fait l'essai une quantité de plomb précisément égale à celle qu'on a ajoutée à l'alliage, et l'on met le petit grain d'argent qu'on obtient dans le plateau de la balance avec les poids : on appelle ce petit grain le *témoin*.

Témoin.

Perte d'argent. La coupellation ne donne pas rigoureusement la proportion de l'argent contenu dans un alliage : il y a toujours une perte, et cette perte est toujours plus forte que celle qui a lieu dans les opérations qui se font en grand : aussi quelque petite qu'elle soit on s'en aperçoit dans les usines, en ce que le traitement métallurgique donne constamment une quantité d'argent plus grande que celle qui a été calculée d'après les essais. La perte d'argent provient de trois causes : 1°. de la volatilisation, 2°. de l'oxidation, 3°. et de l'introduction de l'argent en globules dans les cavités de la coupelle. On est certain qu'il y a volatilisation, puisqu'on trouve une quantité notable d'argent dans toutes les poussières qui se déposent sur les parois des fourneaux et dans les cheminées : l'argent qui est volatil par lui-même le devient encore davantage quand il est allié avec le plomb ; il est entraîné par les vapeurs de ce dernier, et il se retrouve dans les produits pulvérulens appelés *fumées de plomb*, qui proviennent de la combustion dans l'air des vapeurs de ce métal. Cependant cette cause de perte est peu importante, car il est rare que les *fumées* contiennent plus de 0,0001 d'argent : or des expériences précises ont prouvé

Volatilisation.

que dans la coupellation en petit il ne se volatilise que 0,02 à 0,03 de plomb tout au plus. — Il paraît certain qu'une portion de l'argent qu'on trouve dans les coupelles qui ont servi à faire des essais y existe à l'état d'oxide ; car aucune partie de leur masse n'en est exempte, et il y en a jusque vers le fond. D'ailleurs on sait que le carbonate de plomb qu'on fabrique en précipitant par l'acide carbonique l'acétate de plomb préparé avec la litharge, contient de l'argent, et qu'on trouve même une quantité notable de ce métal jusque dans le sulfate de plomb qui provient de la précipitation de l'alun par l'acétate de plomb : or, l'argent ne peut être dans l'acétate, le carbonate et le sulfate de plomb, qu'à l'état d'oxide. — On remarque que le centre des coupelles qui ont servi à un essai est toujours plus riche en argent que les parties qui s'approchent de la circonférence, et que sous le bouton de retour il y a toujours une tache d'un jaune clair qui paraît être due à de l'oxide d'argent. — Mais la cause de perte la plus importante tient à la faculté qu'a l'argent et ses alliages avec le plomb de s'introduire en globules extrêmement petits dans les pores de la coupelle. La quantité qui s'en perd ainsi est d'autant plus grande que la texture de la coupelle est plus lâche. Pour une même quantité d'argent la perte qui a lieu dans les essais varie selon la nature de l'alliage et selon les circonstances dans lesquelles ces essais sont faits ; en sorte qu'il n'est pas possible d'en tenir compte d'une manière rigoureuse au moyen de tables de correction ; cette perte augmente beaucoup avec la quantité de plomb employée, mais sans lui être proportionnelle ; voilà pourquoi quand on scorifie il est avantageux de faire durer l'opération assez long-temps pour que le culot métallique se réduise à un petit volume.

Oxidation.

Infiltration.

Dans l'essai des matières riches, la perte proportionnellement à la quantité réelle d'argent est peu considérable, quoique très notable ; on l'évalue pour les alliages cuivreux en usage dans les arts à 0,003, terme moyen : mais dans l'essai de matières pauvres, telles que les galènes et les autres minerais qui sont traités en grand,

Quotité de la perte.

Digitized by Google

cette perte est très forte, car elle s'élève communément à 0,050. En réduisant les coupelles qui servent à faire ces sortes d'essais on trouve que le plomb qu'elles fournissent contient 0,00003 à 0,00005 d'argent. L'expérience suivante donnera une idée de l'influence de la proportion du plomb sur la perte d'argent. $100^g$ de litharge du commerce ont été fondus avec $10^g$ de flux noir, on a eu $27^g$ de plomb et une scorie. On a pilé cette scorie et on l'a réduite dans le même creuset avec $15^g$ de flux noir; on a eu un second culot de plomb pesant $45^g$. Ces deux culots ayant été coupellés séparément ont donné, le premier $3\frac{1}{2}^{millig.}$ d'argent, et le second $1^{millig.}$ Trois nouvelles doses de $100^g$ de la même litharge ont été fondues, la première avec $0^g,50$ d'amidon, la seconde avec $2^g,5$, et la troisième avec $10^g$ du même réductif : il en est résulté des culots de plomb pesant $5^g$, $28^g$ et $79^g$ : on a coupellé ces culots, et ils ont laissé des boutons d'argent qui pesaient $3^{millig.}\frac{1}{2}$, $3^{millig.}\frac{1}{4}$ et $3^{millig^r}$. On voit par ces expériences que quand on ne réduit pas complètement la litharge il reste une quantité notable d'argent dans les scories, et que néanmoins pour en extraire la plus grande proportion possible il ne faut pas la réduire en totalité, et qu'on peut même se contenter de n'en réduire que la vingtième partie, parce qu'il se perd plus d'argent dans la coupellation d'une grande masse qu'il n'en reste dans la portion non réduite. Ce serait un moyen qu'on pourrait employer en grand pour appauvrir les litharges. La perte d'argent dans la coupellation en grand est moindre que celle qui a lieu dans les essais en petit, parce qu'en grand, comme on fait écouler au dehors une bonne partie de la litharge, tandis que dans les essais elle doit être absorbée en totalité dans la coupelle, celle-ci doit présenter, relativement à une même masse de plomb coupellée, une bien moindre surface en grand qu'en petit : or il est visible que la quantité d'argent qui se perd en s'insinuant à l'état de petites grenailles dans les pores des coupelles doit être proportionnelle à la surface de celles-ci, toutes choses étant égales d'ailleurs.

On croit avoir observé que l'argent qui a été coupellé

Digitized by Go

éprouve dans une nouvelle opération une perte sensiblement plus forte que l'argent vierge.

La quantité de matière qu'on allie avec le plomb pour la coupeller dans une opération docimasique se nomme *prise d'essai*, et le bouton d'argent qu'on obtient, *bouton de retour*. La prise d'essai est ordinairement de $\frac{1}{2}$ gramme pour les matières qui contiennent plus de 0,8 d'argent, et de 1g pour celles qui, quoique riches, en contiennent moins de 0,8 ; elle doit être de 5g à 10g pour les matières pauvres, telles que les minerais, etc. Prise d'essai.

On sait par expérience qu'une coupelle peut absorber à peu près un poids de litharge égal au sien. C'est de ce fait qu'on part pour choisir une coupelle d'une grandeur convenable lorsqu'on sait d'avance quelle quantité de plomb on emploiera dans un essai. On peut néanmoins faire passer dans une coupelle beaucoup plus que son poids de litharge, en la plaçant sur un petit tas de cendre d'os ; alors quand la coupelle est saturée, la litharge suinte à travers, et elle s'imbibe dans le tas de poudre d'os ; mais on doit avoir rarement recours à ce moyen, parce qu'il expose à faire noyer l'essai, lors même qu'on a l'attention de chauffer plus fort qu'à l'ordinaire et de donner moins d'air. Grandeur des coupelles.

Les différens métaux qui se trouvent dans un alliage que l'on coupelle se scorifient d'autant plus rapidement qu'ils sont plus oxidables ; en sorte que ceux qui ont beaucoup d'affinité pour l'oxigène s'accumulent dans les premières litharges, qui par là deviennent peu fusibles et perdent souvent la faculté de pénétrer dans la coupelle : voilà pourquoi les coupellations présentent toujours plus de difficultés au commencement qu'au bout d'un certain temps : vers la fin les litharges sont de l'oxide de plomb presque pur, et ne peuvent contenir que de l'oxide de cuivre. Le fer, l'étain, le zinc, etc., s'oxident avec une telle rapidité qu'on ne peut passer à la coupellation sans noyer les alliages qui renferment une proportion très notable de ces métaux. Influence des métaux.

Digitized by Google

Aspect des coupelles.

L'aspect des coupelles qui ont servi à un essai donne des indices sur la nature des métaux qui se trouvaient avec l'argent dans l'alliage. — Le plomb pur colore la coupelle en jaune-paille tirant sur le jaune-citron. — Le bismuth la colore en jaune-paille tirant sur le jaune-orange. — Le cuivre la colore en gris, en rouge sale ou en brun, selon qu'il est en proportion plus ou moins grande. — Le fer produit des scories noires qui se forment dès le commencement de l'opération et qui occupent la circonférence de la coupelle. — L'étain donne une scorie grise et fait toujours noyer l'essai quand il est en proportion notable dans l'alliage. — Le zinc laisse un bourrelet jaunâtre sur la coupelle et produit une flamme très lumineuse, il occasione des pertes soit en entraînant de l'argent en vapeurs, soit en le projetant en petites gouttelettes. — L'antimoine, le sulfate de plomb en excès, donnent des scories d'un jaune de litharge, et font fendre la coupelle; mais s'ils ne se produisent pas en trop forte proportion ils sont absorbés peu à peu par la litharge.

*Coupellation au bismuth.* — Nous avons dit qu'on pouvait employer le bismuth comme le plomb pour opérer les coupellations. On s'en sert très rarement cependant, parce qu'il est fort cher, et parce que d'ailleurs il présente plusieurs inconvéniens dont le plomb est exempt. Le plus grand de ces inconvéniens provient de sa grande volatilité, d'où il résulte que le bain métallique se trouve dans un véritable état d'ébullition, et qu'il y a souvent projection de gouttelettes. En outre, comme le bismuth donne à ses alliages une beaucoup plus grande fluidité que le plomb, ces alliages pénètrent plus facilement dans les pores des coupelles; ce qui occasione une perte d'argent toujours considérable. Ces causes de perte sont telles, qu'il est presque impossible d'obtenir deux boutons égaux de deux opérations semblables dans les coupellations au bismuth. Souvent néanmoins la perte apparente dans les coupellations par le bismuth est moins grande que celle qui a lieu dans les coupellations avec le plomb; mais la perte réelle est néanmoins toujours plus forte : cela tient à ce qu'il

Inconvéniens.

reste toujours dans l'argent coupellé une plus forte proportion de bismuth que de plomb. M. Kersten ayant coupellé 0g900 d'argent et 0g050 de cuivre avec 4g de bismuth, a obtenu un bouton de retour du poids de 0g,895. Ce bouton ayant été coupellé de nouveau avec 2g de plomb s'est réduit à 0g877 : ainsi dans cette expérience la perte totale a été de 0,023 quoique la perte apparente ne fût dans la première coupellation que de 0g,005 ; mais ayant recherché, par réduction et coupellation, l'argent contenu dans les deux coupelles, M. Kersten en a trouvé 0g,018 dans la première, et 0g,005 dans la seconde, total 0g,023, représentant la perte réelle. On voit d'après cela que l'alliage coupellé avec le bismuth devait retenir environ 0,013 de ce métal. M. Chaudet a reconnu, par des expériences multipliées, qu'on peut remédier à ces inconvéniens en se servant de coupelles plus compactes que les coupelles ordinaires dans un rapport tel que pour une même grandeur leurs poids soient : : 6 : 5, et en faisant l'essai à une température basse. On se procure des coupelles compactes en calcinant les os plus fortement que de coutume, en passant la poussière à travers un tamis plus fin, en mouillant moins la pâte et en la tassant fortement.

Dans les coupellations au bismuth le bain métallique est moins rond que dans les essais au plomb ; les points lumineux qui se trouvent à la surface sont moins brillans, le mouvement de la matière est moins rapide, l'éclair est plus prononcé et se produit plus rapidement, le bouton de retour n'est pas toujours parfaitement rond ; il végète rarement, il ne cristallise jamais, et il adhère quelquefois légèrement à la coupelle. — L'oxide de bismuth étant beaucoup plus fondant que l'oxide de plomb, pour faire passer dans la coupelle une même quantité de métaux étrangers il faut beaucoup moins du premier métal que du second : on évalue la différence à près de moitié. Caractères.

Le bismuth impur et tel qu'on le trouve dans le commerce ne peut pas être employé immédiatement pour faire des coupellations, parce qu'il renferme des substances très volatiles, de l'arsenic, du soufre, etc., qui, se dégageant avec une grande rapidité, occasionent une projection con-



Digitized by Google

sidérable de gouttelettes. Il faut préalablement le purifier de la manière que nous avons décrite p. 624.

Ayant considéré la coupellation sous le point de vue général, nous allons maintenant entrer dans quelques détails relativement aux cas principaux qui se présentent habituellement.

*Argent* et *plomb*. — Les alliages d'*argent* et de *plomb*, quels qu'ils soient, passent immédiatement et sans difficulté à la coupellation. Si l'on chauffe un peu fortement au moment de l'éclair, il ne reste que des traces de plomb dans l'argent : cependant celui-ci n'est jamais absolument pur. Pour l'avoir exempt de plomb il faut le revivifier du chlorure. L'argent qu'on extrait du plomb par la coupellation en grand retient 1 p. 100 de ce métal, terme moyen : on le purifie par une opération qu'on appelle *raffinage*, qui n'est autre chose qu'une nouvelle coupellation faite à une haute température sous un fort courant d'air; mais on ne sépare pas par là la totalité du plomb.

*Argent* et *cuivre*. — La coupellation des alliages de *cuivre* et d'*argent* est la plus importante de toutes et celle qui se pratique le plus souvent. C'est aussi celle qui a été le plus étudiée, parce que les résultats sont de la plus grande importance pour le commerce des métaux précieux. Elle s'effectue sans difficulté, parce que l'oxide de cuivre ne se forme jamais assez rapidement pour que la litharge qui se produit en même temps ne puisse l'entraîner avec elle dans la matière de la coupelle. Après qu'on a fait fondre le plomb, et quand il s'est découvert, on introduit dans le bain, avec précaution, la prise d'essai dans du papier-joseph ou dans une feuille de plomb très mince. Ce qu'il y a d'essentiel dans ces sortes d'essais c'est d'employer une proportion suffisante de plomb pour entraîner tout le cuivre. On serait toujours assuré de réussir si, quel que fût l'alliage, on employait la proportion *maximum* de plomb, c'est-à-dire celle qui est nécessaire pour coupeller le cuivre rouge tout pur; mais comme la perte qu'on éprouve sur l'argent croît avec la durée de l'opération et avec la masse des matières oxidées, il est indispensable pour atténuer

Proportion de plomb.

Digitized by Google

cette perte autant que possible, de réduire la proportion du plomb à celle qui est strictement nécessaire : une longue pratique a appris que l'argent s'oppose par son affinité à l'oxidation du cuivre, et que relativement à ce dernier métal, il faut d'autant plus de plomb que l'alliage renferme plus d'argent. Cette proportion varie aussi selon la température. M. D'Arcet l'a déterminée, par des expériences précises, pour le cas où l'on se sert d'un fourneau qui donne 8° p. sur le devant de la moufle, 12° au milieu et 21° au fond, et en plaçant les coupelles au milieu. Voici ses résultats.

| Titre de l'argent. | Quantité de cuivre allié. | Dose de plomb nécessaire. | Proportion de plomb par rapport au cuivre. |
|---|---|---|---|
| 1000 | 0 | $\frac{3}{10}$ | |
| 950 | 50 | 3 | 60 à 1 |
| 900 | 100 | 7 | 70 à 1 |
| 800 | 200 | 10 | 50 à 1 |
| 700 | 300 | 12 | 40 à 1 |
| 600 | 400 | 14 | 35 à 1 |
| 500 | 500 | 16 à 17 | 32 à 1 |
| 400 | 600 | 16 à 17 | 27 à 1 |
| 300 | 700 | 16 à 17 | 23 à 1 |
| 200 | 800 | 16 à 17 | 20 à 1 |
| 100 | 900 | 16 à 17 | 18 à 1 |
| Cuivre pur. | 1000 | 16 à 17 | 16 à 1 |

Il est remarquable qu'au-dessous du titre de 500 il faille toujours la même proportion de plomb, quelle que soit celle du cuivre. Ce fait a été constamment vérifié par l'expérience. Lorsqu'on fond de l'argent fin sur une coupelle il faut pour le bien réunir en culot y ajouter un peu de plomb, si l'on en employait moins de trois dixièmes le culot serait mal formé, la litharge ne s'en séparerait qu'en augmentant beaucoup la chaleur, et il y aurait une perte notable. Si l'on dépassait au contraire la proportion de trois dixièmes de plomb, la coupellation se ferait très bien, mais la perte serait plus grande, parce que l'opération durerait plus long-temps. Ces proportions doivent au reste varier avec la température, ainsi que nous l'avons déjà fait observer. M. Chaudet



Digitized by Google

a trouvé que pour coupeller un alliage contenant 0,900 d'argent, s'il faut 5 p. de plomb au milieu d'une moufle, il en faut 10 p. sur le devant et seulement 3 p. au ond.

La proportion de cuivre entraînée par la litharge varie non-seulement avec la température, mais encore pour une même température, avec la proportion relative de cuivre et de plomb contenue dans l'alliage. En coupellant 100 p. de cuivre rouge avec des proportions diverses de plomb, dans un même fourneau, M. Karsten a obtenu les résultats suivans :

| Plomb ajouté. | Cuivre restant après la coupellation. | Quantité de plomb consommée pour entraîner 1 de cuivre. |
|---|---|---|
| 100 | 78,75 | 3 |
| 200 | 70,12 | 7,1 |
| 300 | 60,12 | 7,7 |
| 400 | 49,40 | 7,9 |
| 500 | 38,75 | 8,1 |
| 600 | 26,25 | 8,15 |
| 700 | 19,75 | 8,00 |
| 800 | 8,75 | 8,70 |
| 900 | 5,62 | 9,50 |
| 1000 | 1,25 | 10,10 |
| 1050 | 0,00 | 10,50 |

d'où l'on voit que le plomb a entraîné de un cinquième à un dixième de son poids de cuivre. On peut consommer encore beaucoup moins de plomb dans une coupellation, en faisant en sorte que l'alliage se maintienne riche en cuivre pendant toute la durée de l'opération. On y parvient en introduisant du plomb dans la coupelle, à petites doses, et au fur et à mesure qu'il disparaît par l'oxidation. Si par exemple on fond un alliage composé de 4 p. de cuivre et 1 p. d'argent avec 10 p. de plomb, et qu'on ajoute successivement de petites doses de celui-ci ainsi que nous venons de l'indiquer, on n'en consomme au total que 7 p., tandis qu'en procédant comme on le fait ordinairement il en faudrait 16 à 17. La proportion d'oxide de cuivre

contenue dans la litharge doit varier à chaque instant et aller sans cesse en croissant, lorsqu'on coupelle un alliage de cuivre et de plomb qui renferme un excès de cuivre : Selon M. Karsten cette proportion est alors d'environ 0,13 au commencement de l'opération, et de 0,36, ou plus d'un tiers, à la fin.

Dans l'essai des alliages de cuivre et d'argent monnayés on admet que la perte de l'argent peut s'élever jusqu'à 0,005; mais cette perte varie, et est proportionnellement d'autant plus grande que le titre de l'alliage est plus bas. La Commission des Monnaies l'a évaluée, par expériences, aux nombres contenus dans le tableau suivant.

TABLE DE COMPARAISON *pour l'essai des matières d'argent, adoptée au Laboratoire des essais de la Monnaie.*

| Titres exacts. | Titres trouvés par la coupellation. | Pertes ou quantités de fin à ajouter aux titres correspondans obtenus par la coupellation. | Titres exacts. | Titres trouvés par la coupellation. | Pertes ou quantités de fin à ajouter aux titres correspondans obtenus par la coupellation. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 998,97 | 1,03 | 500 | 495,32 | 4,68 |
| 975 | 973,24 | 1,76 | 475 | 470,50 | 4,50 |
| 950 | 947,50 | 2,50 | 450 | 445,69 | 4,31 |
| 925 | 921,75 | 3,25 | 425 | 420,87 | 4,13 |
| 900 | 896,00 | 4,00 | 400 | 396,05 | 3,95 |
| 875 | 870,93 | 4,07 | 375 | 371,39 | 3,61 |
| 850 | 845,85 | 4,13 | 350 | 346,73 | 3,27 |
| 825 | 820,78 | 4,22 | 325 | 322,06 | 2,94 |
| 800 | 795,70 | 4,30 | 300 | 297,40 | 2,60 |
| 775 | 770,59 | 4,41 | 275 | 272,42 | 2,58 |
| 750 | 745,48 | 4,52 | 250 | 247,44 | 2,56 |
| 725 | 720,36 | 4,64 | 225 | 222,45 | 2,55 |
| 700 | 695,25 | 4,75 | 200 | 197,47 | 2,55 |
| 675 | 670,27 | 4,73 | 175 | 173,88 | 2,12 |
| 650 | 645,29 | 4,71 | 150 | 148,30 | 1,70 |
| 625 | 620,30 | 4,70 | 125 | 123,71 | 1,29 |
| 600 | 595,32 | 4,68 | 100 | 99,12 | 0,88 |
| 575 | 570,32 | 4,68 | 75 | 74,34 | 0,66 |
| 550 | 545,32 | 4,68 | 50 | 49,56 | 0,44 |
| 525 | 520,32 | 4,68 | 25 | 24,78 | 0,22 |

Ces nombres au reste ne sont pas constans, et varient selon les circonstances dans lesquelles on opère : deux essais

Digitized by Google

d'un même lingot, faits par le même essayeur, peuvent même différer de 4 à 5 millièmes. Tillet a remarqué que les coupelles retiennent le double de l'argent qui manque dans un essai; ce qui prouve, ainsi que nous l'avons déjà dit, que le bouton de retour n'est jamais parfaitement fin.

*Sulfure d'argent.* — On peut coupeller le *sulfure d'argent* directement et sans addition de plomb; mais comme il passe facilement à travers les coupelles ordinaires, il faut, selon Schlutter, se servir de coupelles faites avec un mélange de 2 p. de brique pilée et 1 p. de verre. Au surplus ce moyen ne peut pas être considéré comme exact; il vaut beaucoup mieux faire l'essai dans une coupelle ordinaire, en employant du plomb.

*Galène.* — On peut essayer les *galènes argentifères* en les soumettant immédiatement à la coupellation, lorsqu'elles sont à peu près pures et lors même qu'elles contiennent jusqu'à 0,02 à 0,03 de matières étrangères, telles que de la baryte sulfatée, des pyrites, etc., et une proportion de quarz beaucoup plus grande. A la rigueur il est possible de faire cette opération sans aucune addition : c'est alors un vrai grillage à une haute température. Il vient une époque où le bain métallique ne contient plus de soufre, et si alors le sulfate de plomb qui s'est formé par le grillage entoure le plomb fondu sans le recouvrir, l'essai peut passer sans accident, et le bouton être très net : mais il arrive presque toujours que la croûte de sulfate de plomb s'étend sur la plus grande partie du bain, et que le bouton de retour se trouve enveloppé ou adhérent à des scories.

Addition de plomb.

On évite ces inconvéniens en ajoutant une certaine quantité de plomb à la galène. Il en résulte plusieurs avantages : 1°. il se forme un sous-sulfure qui entre en fusion pâteuse à la température du fourneau, et qui, contenant moins de soufre et plus de plomb que la galène, se grille moins tumultueusement, et produit des scories plus fusibles parce qu'elles renferment plus d'oxide de plomb. 2°. Le sous-sulfure étant moins volatil que la galène, on a moins à craindre de faire des pertes par sublimation et par projection. 3°. Le bain occupant un plus

Digitized by Google

grand espace, la scorie de sulfate de plomb est plus éloignée du centre vers lequel s'attache le bouton de retour, et ne peut jamais recouvrir celui-ci. Cette scorie est peu à peu entraînée presqu'en totalité par la litharge dans la masse de la coupelle, et d'autant plus promptement et plus facilement qu'il se forme plus de litharge, c'est-à-dire qu'il y a plus de plomb. —

Pour former un sous-sulfure de plomb avec la galène il suffirait d'y ajouter une quantité de plomb à peu près égale à son poids. On effectue effectivement très bien la coupellation par ce moyen; mais comme les coupelles dans lesquelles il s'infiltre une trop grande quantité de sulfate de plomb sont sujettes à se fendre, il vaut mieux employer 1 ½ à 2 p. de plomb : ordinairement on en emploie 2 p.

Pour faire l'opération, quand la coupelle est chaude on y introduit le mélange en le saisissant avec une pince et en le posant avec précaution sur la coupelle. Ce mélange a dû être enveloppé avec soin dans une feuille de plomb, et comprimé entre les doigts de manière à lui donner la forme d'une petite boule du diamètre de la coupelle et terminée par une petite languette en plomb au moyen de laquelle on la saisit avec la pince. On compte dans le poids du plomb le poids de la feuille qui sert d'enveloppe. On peut aussi n'envelopper que la galène dans la feuille de plomb, et faire fondre d'abord dans la coupelle le reste du plomb qu'on doit employer. Pour éviter autant que possible la perte qui pourrait avoir lieu par décrépitation, il est nécessaire de réduire la galène en poudre très fine, et il est même bon de la porphyriser dans un mortier d'agate. Opérations.

Dès que le mélange a été placé dans la coupelle on ferme la moufle pour l'échauffer et le fondre : la matière s'affaisse peu à peu, le sous-sulfure se forme et nage sur l'excès de plomb, qui coule au fond. Lorsque le tout a acquis la température de la coupelle on donne de l'air pour oxider, mais d'abord en petite quantité et avec précaution, sans quoi la combustion serait trop vive, et elle pourrait avoir lieu avec déflagration et étincelles, ce qui occasio-

Digitized by

nerait des pertes. Le bain fume beaucoup et reste pendant quelque temps recouvert d'une croûte bombée épaisse et solide ; mais peu à peu cette croûte s'affaisse et diminue d'épaisseur. Quand la fumée est devenue claire et qu'on n'a plus à craindre la déflagration, il faut donner chaud et même plus chaud que dans les coupellations ordinaires, afin que la litharge puisse faire fondre et entraîner dans la coupelle la plus grande partie possible du sulfate de plomb qui s'est formé au commencement de l'opération. Bientôt la croûte qui recouvre le bain se rétrécit et laisse voir au centre une partie du plomb à nu. La litharge qui se forme alors très abondamment ronge la croûte principale; le plomb se découvre de plus en plus, et finit par présenter une surface tout-à-fait nette ; dès lors le reste de la coupellation marche comme celle du plomb pur, et n'offre plus rien de particulier.

Dans le commencement de l'opération le sulfate de plomb avec excès de base, qui se forme, réagit sur le sulfure non décomposé avec lequel il se trouve en contact ; il est amené par cette réaction à l'état de sel neutre, et il peut même arriver qu'une partie de celui-ci soit lui-même décomposé : il résulte de cette réaction du gaz sulfureux et du plomb métallique : aussi remarque-t-on que jusqu'à une certaine époque, à mesure que l'opération avance, la quantité de plomb contenue dans la coupelle augmente. Si l'on arrête la coupellation au moment où les dernières portions de soufre disparaissent, on trouve que la galène a abandonné 0,50 à 0,60 de son poids de plomb, et que le bain se trouve recouvert d'une croûte de sulfate qui ne contient qu'un petit excès d'oxide ; et si l'on recherche la proportion de sulfate qui s'est formée, on trouve qu'elle n'est que d'environ 0,30, c'est-à-dire beaucoup moindre que celle qui se produit dans le grillage de la galène à une basse température, parce que dans ce dernier cas il ne peut pas y avoir réaction du sulfure sur le sulfate. La coupellation directe de la galène réussit toujours très bien, surtout si l'on a soin de ne pas se servir de coupelles trop compactes ; de tous les modes d'essai

de cette substance c'est celui qui donne le plus d'argent.

*Séléniure d'argent, séléniure de plomb.* — Les *séléniures d'argent* et *de plomb* se comportent dans les essais par la *voie sèche* de la même manière que les sulfures. Le séléniure de plomb, mêlé avec 2 p. de plomb, passe même beaucoup plus facilement à la coupellation que la galène, sans doute parce que le sélénite de plomb est beaucoup plus fusible à la température des moufles que le sulfate.

*Sulfure de cuivre.* — Le *sulfure de cuivre* peut être coupellé directement avec addition de 2 p. de plomb seulement. L'opération marche très vite; il se forme une scorie à la surface; mais en donnant chaud cette scorie disparaît souvent. La coupelle ne se fend jamais, et elle est colorée en noir jusqu'au centre. En employant 4 à 5 p. de plomb la coupellation se fait avec la plus grande facilité, et il ne reste jamais trace de scorie sur la coupelle. Cette facilité de coupellation du sulfure de cuivre avec une petite quantité de plomb, tandis que le cuivre en exige 16 p., dépend évidemment de ce que le sulfure, qui n'est pas décomposé par le plomb est beaucoup plus combustible que le cuivre : il ne se produit pas de scories, parce qu'il ne se forme que peu de sulfates, et que l'oxide de cuivre donne avec l'oxide de plomb une combinaison fusible qui s'infiltre facilement dans les pores de la coupelle.

*Argent gris, cuivre gris.* — Parmi les minéraux que l'on confond sous les noms d'*argent gris* et de *cuivre gris*, il y en a qu'on peut à la rigueur coupeller directement; mais comme il arrive très souvent que les coupelles se trouvent plus ou moins fendillées, le résultat n'est jamais bien certain, et il vaut toujours mieux commencer par une scorification. Le minerai de Sainte-Marie, dont nous avons donné la composition (p. 438), passe avec 2 p. de plomb; mais alors la coupelle reste presque entièrement remplie de scories. Avec 4 à 6 p. l'essai marche assez bien, et il ne reste presque pas de scories : il y a d'abord grand dégagement d'arsenic et combustion avec flammes;

Digitized by Google

la matière est quelque temps pâteuse ; mais peu à peu le bain de plomb se découvre, et l'opération s'achève comme à l'ordinaire. La coupelle est colorée en brun très foncé. La rapidité du dégagement de l'arsenic, qui a lieu au commencement de la coupellation, expose à perdre une certaine quantité d'argent.

*Chlorure.* — Le *chlorure d'argent* passe très facilement à la coupellation ; mais on ne peut pas éviter qu'il s'en infiltre une partie dans la coupelle avant que le plomb ait pu le décomposer, et il s'en volatilise aussi une petite quantité. $1^g$ de chlorure parfaitement sec ayant été enveloppé dans une feuille de plomb pesant $10^g$, et placé dans une coupelle, il s'est formé un bain métallique dont la surface était parfaitement unie : ce bain est resté pendant quelques instans noir et terne ; mais peu à peu il s'est éclairci, et au bout de très peu de temps il est devenu brillant comme du plomb pur. L'opération finie, il est resté un bouton très net, et la coupelle était d'un jaune pâle, et çà et là taché d'un jaune assez vif. Après avoir détaché de cette coupelle les parties non imprégnées de litharge, on a fondu le reste avec son poids de litharge, et l'on a eu $7^g,6$ de plomb, qui par coupellation ont laissé $0^g,22$ d'argent ; d'où l'on voit que le quart de ce métal environ avait pénétré dans la coupelle. En employant plus de 10 p. de plomb on n'obtient pas de résultat plus exact.

Cependant le plomb réduit le chlorure d'argent ; mais pour que cette réduction s'effectue il est nécessaire que les deux matières soient mêlées intimement avant d'être soumises à l'action de la chaleur. $3^g$ de chlorure d'argent ayant été mêlés avec $10^g$ de grenaille de plomb, et enveloppés dans une feuille du même métal, pesant $8^g$, puis chauffés dans un petit creuset de terre, on a eu un culot de plomb bien ductile qui était enveloppé de toute part d'une légère croûte d'oxi-chlorure d'un blanc olivâtre. Après avoir détaché cette croûte on a coupellé le culot, et il a laissé $2^g,25$ d'argent : or les $3^g$ de chlorure en contenaient $2^g,259$ ; la perte n'a donc été que de $0^g,009$, c'est-

à-dire de moins de 0,004 ; d'où l'on voit que ce mode d'essai est suffisamment exact. Mais il est préférable encore de substituer au plomb métallique un mélange de litharge et de galène, ou de litharge et de charbon, parce qu'alors le mélange entre toutes les substances peut être opéré d'une manière beaucoup plus intime.

### ARTICLE III. — *Essai des alliages de cuivre et d'argent par la* voie humide.

Les imperfections du mode d'essai des alliages d'argent par la coupellation, que nous avons signalées, ont déterminé le gouvernement, en 1829, à nommer une commission qui a été chargée d'examiner le procédé en usage au laboratoire des Monnaies, pour l'essai des espèces d'or et d'argent, et d'indiquer les changemens dont ce procédé était susceptible. M. Gay-Lussac, qui faisait partie de cette commission, a proposé une méthode qu'il employait déjà depuis plusieurs années et que ses nouvelles recherches l'ont mis à même d'approprier aux besoins de l'industrie et de rendre d'un usage manufacturier. Cette méthode a été immédiatement adoptée dans les laboratoires du bureau de Garantie et de la Monnaie de Paris : elle a l'avantage de donner une exactitude presque mathématique, et elle est en même temps presque aussi rapide que la coupellation. M. Gay-Lussac l'a fait connaître avec détails dans une instruction qu'il a publiée au nom de la commission des monnaies et médailles. C'est de cet écrit que nous avons extrait ce qui va suivre.

Avantages.

Le nouveau procédé consiste à déterminer le titre des matières d'argent par la quantité d'une dissolution de sel marin titrée, nécessaire pour précipiter exactement l'argent contenu dans un poids donné d'alliage. Ce procédé est fondé sur les principes suivans. L'alliage, préalablement dissous dans l'acide nitrique, est mêlé avec une dissolution titrée de sel marin qui précipite l'argent à l'état de chlorure, composé tout-à-fait insoluble dans l'eau et même dans les acides. La quantité du chlorure d'argent préci-

Bases du procédé.

Digitized by Google

pité est déterminée non par son poids, ce qui serait peu sûr et beaucoup trop long, mais par le poids ou le volume de la dissolution titrée de sel marin nécessaire pour précipiter exactement l'argent dissous dans l'acide nitrique. On reconnaît facilement le terme de la précipitation complète de l'argent à la cessation de toute nébulosité; lorsqu'on verse graduellement la dissolution de sel marin dans la dissolution de nitrate d'argent. $1^{mill}$ de métal est rendu très sensible dans un poids de liquide de $100^{g}$; on distingue même encore très bien $\frac{1}{5}$ et jusqu'à $\frac{1}{4}$ de mill., pourvu qu'avant l'addition du sel marin la liqueur soit parfaitement limpide. En agitant vivement pendant une minute ou deux au plus le liquide rendu laiteux, on le clarifie suffisamment pour qu'on puisse apprécier, après quelques instans de repos, le trouble que pourrait y produire l'addition de $1^{mill}$ d'argent. La filtration est plus efficace que l'agitation, surtout lorsqu'on ne l'emploie qu'après; on doit s'en servir quelquefois, mais l'agitation, qui est beaucoup plus prompte, suffit généralement.

Dissolution titrée.

En supposant qu'on opère sur $1^{g}$ d'argent pur, la dissolution de sel marin doit être telle qu'il en faille $100^{g}$ si l'on mesure en poids, et $100^{cent}$ si l'on mesure en volume, pour précipiter exactement tout l'argent. Cette quantité de dissolution est divisée en 1000 p. appelées *millièmes*. Le titre d'un alliage est donné par le nombre de millièmes de dissolution de sel marin nécessaire pour précipiter l'argent contenu dans $1^{g}$ de cet alliage.

On désigne la dissolution titrée de sel marin sous le nom de *dissolution normale*. On peut la mesurer au poids ou au volume. La mesure au poids offre un peu plus de précision : elle a l'avantage d'être indépendante de la température; mais elle demande trop de temps pour des essais nombreux, et comme la mesure au volume donne une exactitude suffisante et exige beaucoup moins de temps, on l'emploie exclusivement. Elle est à la vérité soumise à l'influence de la température; mais il est facile d'éviter cette cause d'erreur.

Opération.

Lorsqu'on mesure la *dissolution normale* au poids elle

doit être telle que 100$^g$ précipitent exactement 1$^g$ d'argent pur dans l'acide nitrique. Elle contient 0$^g$,005427 de sel marin pur. On en pèse à peu près 100$^g$ dans une burette (fig. 6, pl. 12), de 115 à 120$^g$ et divisée en grammes, et pour équivaloir à la petite fraction de grammes qui manque, on prend un poids décuple d'une autre dissolution qu'on nomme *dissolution décime* et qui renferme une proportion dix fois moindre de sel que la première. Pour faire l'essai on met 1$^g$ d'argent dans un flacon de la capacité de 200$^g$ (fig. 7); on verse dessus 10$^g$ environ d'acide nitrique pur à 32°, ou à 1,29 de densité, qu'on puise au moyen d'une pipette effilée qui contient 7$^g$,7 d'eau jusqu'à un trait marqué au diamant. On chauffe au bain-marie pour favoriser la dissolution. Lorsque tout l'argent a disparu on expulse la vapeur nitreuse qui reste dans le flacon, au moyen d'un soufflet à douille courbe; puis on verse dans ce flacon une certaine quantité de la dissolution introduite dans la burette, qu'on juge être un peu moins que suffisante pour précipiter tout l'argent. On agite pour éclaircir, et quand le dépôt s'est précipité on verse dans la liqueur 1$^{centil}$ de la dissolution décime qui représente 1$^{mill}$ d'argent : s'il y a trouble on agite de nouveau, puis on ajoute encore 1$^{centil}$ de dissolution, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Pour avoir le titre réel on retranche de celui qu'on obtient immédiatement 1 millième pour le dernier centilitre qui n'a pas précipité, et $\frac{1}{2}$ millième pour la moitié de l'avant-dernier, qui troublait encore la liqueur. — Si dès l'abord il se trouvait qu'on eût employé une trop grande proportion de dissolution normale de sel marin, l'addition du premier centilitre de dissolution décime ne troublerait pas la liqueur : dans ce cas pour achever l'essai il faudrait se servir d'une *dissolution décime* d'argent dans l'acide nitrique étendu d'eau, de telle manière qu'elle contînt 1$^g$ d'argent dans 1 litre. En ajoutant à la dissolution de l'alliage soumis à l'essai 1$^{centil}$ de dissolution d'argent on détruit le sel marin provenant du centilitre de la dissolution décime de ce sel qu'on a ajouté. Les

Dissolution décime.

Dissolution décime d'argent.

Digitized by Google

choses étant en cet état on verse successivement dans la liqueur de la dissolution décime d'argent jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et pour avoir le titre réel en millièmes on retranche de celui qui est indiqué par le volume de la dissolution normale de sel marin autant de millièmes environ, qu'on a ajouté de centilitres de dissolution décime d'argent. — On remarque que lorsqu'on précipite les dissolutions d'argent par le sel marin elles se clarifient par l'agitation beaucoup plus vite et plus complètement que lorsqu'on précipite du sel marin par une dissolution d'argent.

Mesure en volume.

La dissolution normale de sel marin mesurée en volume est préparée de telle manière qu'il en faut $100^{centil}$ à une température déterminée pour précipiter exactement $1^{g}$ d'argent. A 15° elle contient $569^{g},83$ de sel marin pur pour 105 litres d'eau pure. On obtient facilement ce volume de dissolution au moyen d'une pipette de verre (fig. 8), jaugée de manière que, remplie d'eau jusqu'au trait *ab*, elle laisse écouler d'un jet continu $100^{g}$ d'eau à la température de 15°. Quelques instans après la cessation du jet la pipette fournit encore deux à trois gouttes de liquide qui ne doivent pas être comptées et qui sont tout-à-fait négligeables parce qu'elles équivalent au plus à $\frac{1}{4}$ de millième d'argent. La manière la plus commode de disposer cette pipette est représentée dans la fig. 8. (Voy. l'*Explication des planches.*) Pour la remplir on commence par appliquer l'index de la main gauche sur l'orifice inférieur C; puis on ouvre les deux robinets R et R'. Lorsque le liquide arrive près du col de la pipette on en modère l'accès, et aussitôt qu'il s'est élevé de quelques millimètres au-dessus du trait *ab* on ferme les deux robinets et l'on ôte l'index. Il ne s'agit plus maintenant que de régler la pipette. Pour y parvenir il faut que le liquide touche le trait *ab*, et qu'il n'en reste pas d'adhérent extérieurement au bec. Cette dernière condition est facile à remplir. Après avoir ôté le doigt qui fermait l'orifice C de la pipette, on applique contre cet orifice une éponge humide M, appelée *mouchoir*, enve-

loppée d'un linge qui absorbe, à mesure qu'il s'écoule, le liquide excédant. Pour la commodité de l'opération, le *mouchoir* est placé à frottement dans un tube de fer-blanc terminé par un godet, et ouvert dans le bas pour laisser écouler dans la cuvette C, sur laquelle le tube est soudé, le liquide que le mouchoir ne peut conserver. — Il ne reste plus, pour achever de régler la pipette, qu'à faire descendre le liquide jusqu'au niveau *ab*. Pour cela, et pendant que le mouchoir est appliqué contre le bec de la pipette, on y laisse entrer l'air très lentement en desserrant la vis V, et, à l'instant de la tangence, on enlève le mouchoir et l'on place sous l'orifice de la pipette le flacon destiné à recevoir la dissolution. Le mouvement devant être fait rapidement et sans hésitation, le flacon est logé dans un cylindre en fer-blanc d'un diamètre tant soit peu plus grand et faisant corps avec la cuvette et le mouchoir. Tout cet appareil a pour base une plaque en fer-blanc, mobile entre deux règles en bois L, L, dont l'une porte une rainure sous laquelle s'engage le bord de la plaque. Ses excursions sont fixées par deux buttoirs B, B placés de telle sorte que lorsqu'il est arrêté par l'un deux, le bec de la pipette correspond au centre du col du flacon, ou bien est tangent au mouchoir. On comprendra sans peine qu'il est avantageux, une fois qu'on aura réglé la rentrée de l'air dans la pipette par la vis V, de la laisser constamment libre, parce que le mouvement du mouchoir au flacon s'exécute assez rapidement pour qu'une goutte de dissolution n'ait pas le temps de se former et de se détacher.

Le volume de la dissolution normale mesuré à l'aide de cet appareil ne variant pas, pour faire l'essai des alliages on ne peut pas en prendre un poids constant; mais il faut faire varier ce poids selon le titre présumé, et le prendre tel, qu'il contienne approximativement $1^{g}$ d'argent fin; afin d'éviter les erreurs qui pourraient se commettre dans les calculs journaliers, on a pour cet usage des tables qui présentent tous les cas. Le titre des monnaies étant en France de 897 à 903, on doit en prendre $1114^{mill},83$ pour l'essai. Quant aux objets d'orfévrerie, il y en a en

Digitized by Google

France à deux titres ; savoir, à 956 et à 800 avec 5 millièmes de tolérance : les poids qu'il faut prendre pour chacun de ces deux titres sont $1058^{mill},20$ et $1257^{mill},86$.

Opération

Pour exécuter l'essai après qu'on a dissous l'alliage dans le flacon (fig. 7) et qu'on y a introduit une mesure de la dissolution normale de sel marin, on agite pour éclaircir ; puis on ajoute $1^{cent}$ de *dissolution décime* de sel marin ; on agite, on ajoute de nouveau $1^{cent}$ de dissolution décime, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Pour avoir le titre on ajoute au gramme d'argent fin autant de milligrammes qu'on a employé de centilitres de dissolution décime, moins un et demi ; ce qui donne le nombre de milligrammes contenu dans la quantité d'alliage soumise à l'essai ; et d'après cela on calcule le titre par une proportion. On peut éviter ce calcul en se servant des tables qui se trouvent dans l'instruction publiée par la commission.

Si la prise d'essai se trouvait contenir un peu moins de $1^g$ d'argent fin, la liqueur, après l'addition de la mesure normale de sel marin, ne se troublerait plus par la dissolution décime de ce sel. Alors on ajouterait un centilitre de dissolution décime d'argent pour détruire le centilitre de dissolution décime de sel marin, et l'on acheverait l'essai au moyen de la dissolution décime d'argent ; et alors pour avoir le titre on retrancherait de $1^g$ d'argent fin autant de milligrammes moins un et demi qu'on aurait employé de centilitres de liqueur décime, etc.

Pour faire l'essai de l'argent à peu près fin on en prend $1^g$, on ajoute la mesure normale de sel marin, et l'on procède immédiatement ensuite au moyen de la dissolution décime d'argent.

Corrections relatives à la température.

Nous avons admis jusqu'ici que pour tous les essais la température restait constante ; mais comme elle change continuellement, la même mesure de dissolution ne contient jamais la même quantité de sel marin, et il y a par conséquent une correction à faire à cet égard. M. Gay-Lussac a recherché par expérience les variations de poids de la mesure, et il a, d'après cela, dressé une table qui

donne les corrections à faire au titre obtenu de degré en degré. On ne se sert cependant pas de ces tables dans le laboratoire des Monnaies, parce qu'on a reconnu que la salure de la dissolution normale renfermée dans un vase de cuivre varie journellement non-seulement en raison des changemens de température, mais encore par d'autres causes qui n'ont pas été étudiées, probablement par l'action du cuivre sur le sel marin, etc., et l'on préfère faire un essai préalable chaque matin, en commençant toutes les opérations par l'épreuve sur 1g d'argent fin, au moyen des dissolutions décimes soit de sel marin, soit d'argent. On sait par là combien de milligrammes d'argent la dissolution normale précipite soit en plus, soit en moins du gramme, et l'on corrige tous les résultats subséquens en conséquence.

Pour opérer promptement et facilement la dissolution des prises d'essai, on a un bain-marie en fer-blanc (fig. 9) qui peut recevoir à la fois dix flacons.

L'agitateur (fig. 10), destiné à éclaircir les liqueurs, porte aussi dix compartimens dans lesquels on loge autant de flacons. On ferme ceux-ci avec leurs bouchons de verre préalablement plongés dans de l'eau pure, et on les maintient avec des coins de bois. L'agitateur est alors suspendu à un ressort R, et on lui imprime, en le prenant avec les deux mains, un mouvement alternatif rapide qui agite la dissolution et la rend, en moins d'une minute, aussi limpide que de l'eau. Ce mouvement est favorisé par un ressort à boudin B fixé à l'agitateur et au sol. L'agitation terminée, on ôte les coins et on les loge dans l'espace vide que laissent entre eux les compartimens. On enlève l'agitateur, et on place les flacons sur une console destinée à les recevoir.

Influence des métaux étrangers.

On a constaté par expérience que la présence d'une petite quantité de métaux quelconques dans les alliages de cuivre et d'argent n'influe pas sur la proportion de sel marin nécessaire pour précipiter l'argent. Mais il paraît que le procédé ne pourrait pas être appliqué aux alliages d'argent qui contiendraient une proportion considérable d'autres métaux que



Digitized by Google

le cuivre. M. D'Arcet a reconnu, par exemple, qu'il ne donnerait pas de résultats exacts avec les alliages de plomb et d'argent : cet effet résulte de ce que les chlorures solubles exercent en général une action dissolvante notable sur le chlorure d'argent.

---

Digitized by Google

# CHAPITRE XXVIII.

## DE L'OR.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

L'*or* était connu dès la plus haute antiquité. Comme il se trouve le plus souvent à l'état natif avec tous ses caractères, et qu'il est très facile à travailler, on conçoit qu'il a dû être un des premiers métaux dont on ait fait usage. C'est le plus précieux de tous à cause de sa beauté, de son inaltérabilité et de sa grande ductilité; et quoique parmi les métaux utiles il y en ait de plus rares, le platine par exemple, c'est pourtant celui qui a la plus grande valeur.

ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

L'*or* est d'un beau jaune un peu rougeâtre. Sa couleur devient plus pâle quand on le fond avec le borax; mais il reprend sa nuance ordinaire en le faisant fondre avec du nitre ou avec du sel marin. Il a beaucoup d'éclat, mais moins cependant que l'acier, le platine, l'argent et le mercure. — Lorsqu'il est réduit en feuilles très minces il est transparent et paraît vert. Vauquelin pense que sa véritable couleur est le bleu, et qu'il ne paraît vert que par le mélange des rayons jaunes réfléchis. M. Buisson croit que l'or à l'état de division extrême a une couleur pourpre. Il fonde son opinion sur les faits suivans. 1°. Quand on divise l'or par l'étincelle électrique, il se change en une poudre de couleur pourpre. 2°. M. Bénédict Prevot a fait voir que la couleur jaune de l'or étant répétée quatorze à quinze fois par réflexion, produit le rouge-orange très foncé : il suit de là que, dans un état de division extrême, les nombreuses lamelles d'or, qui seraient jaunes si elles étaient isolées, doivent offrir la Caractères.



Digitized by Google

couleur rouge foncé ou pourpre, leur nuance se répétant un grand nombre de fois par réflexion. 3°. D'après M. Oberkampf, si l'on fait passer du gaz hydrogène dans une dissolution d'or, elle devient rouge; en la chauffant il s'en sépare de l'or métallique et elle redevient jaune : si avant que la précipitation ait lieu on y ajoute de l'amidon le précipité est rouge et ne se forme qu'avec une certaine lenteur. 4°. Le sulfure et le chlorure d'or appliqués en couche très mince sur du verre donnent par la chaleur à ce verre une couleur rouge par transparence, et un reflet jaune métallique par réflexion. 5°. Si l'on arrose un cristal d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammoniaque avec une faible dissolution d'or le métal se réduit au bout d'un certain temps, et le cristal se colore en rouge. — L'or n'a ni odeur ni saveur. — On peut l'obtenir cristallisé en pyramides quadrangulaires, et il existe dans la nature sous des formes diverses qui dérivent du cube. — Il est plus mou que l'argent.

Malléabilité. C'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Sa malléabilité est telle, qu'on peut en le battant le réduire en feuilles de $0^{mil},00009$ d'épaisseur, c'est-à-dire qu'il faudrait plus de dix millions de ces feuilles pour faire l'épaisseur de $1^{m}$, et qu'avec $0^{g},065$ d'or on pourrait couvrir une surface de $3^{m},68$. Sa ductilité est si grande, qu'avec 1 grain on a pu tirer un fil de 500 pieds, et que 30 grains suffisent pour couvrir un fil d'argent de 200 myriamètres de

Ténacité. longueur. — La ténacité de l'or est moins grande que celle du fer, du cuivre, du platine et de l'argent : un fil de $2^{mil}$ de diamètre rompt sous un poids de $68^{k}$. Lorsqu'on le bat ou qu'on l'étire il perd de sa ténacité, et il acquiert en même temps de la raideur et de l'élasticité : on lui rend ses propriétés premières par le recuit. Quand on le chauffe à la température simplement suffisante pour le fondre, il devient toujours aigre; il faut le chauffer fortement pour qu'il jouisse de toute sa ductilité. Il s'aigrit aussi quand on le coule dans une lingotière froide. — L'or au titre de Paris se dilate de $0,0014661 = \frac{1}{682}$ en longueur, de 0° à 100; il se contracte beaucoup plus que tous les autres métaux en passant de l'état liquide à l'état solide. — Sa

p. s. est de 19,258 lorsqu'il a été simplement fondu, et de 19,367 lorsqu'il a été fortement écroui. Selon M. Berzelius, elle est de 19,40 à 19,65.

L'or entre en fusion à la température de 32° p.; tant qu'il est liquide il paraît d'un vert bleuâtre clair. — Il est à peu près fixe à la température de nos fourneaux; mais il se volatilise sensiblement lorsqu'on le chauffe à la flamme du chalumeau à gaz oxigène ou au foyer d'une forte lentille. — L'or très divisé devient incandescent dans le gaz hydrogène à la température de 50°.

On connaît deux oxides d'or, et l'on soupçonne l'existence d'un troisième. — L'or ne s'oxide dans l'air ni à la température ordinaire ni à la température de sa fusion : il s'en oxide une petite quantité lorsqu'on l'expose à la chaleur d'une lentille. Il se volatilise et brûle avec une flamme verte quand on l'expose en feuilles excessivement minces ou en fils très déliés, à l'action d'une forte batterie électrique ou d'une pile voltaïque très puissante, avec contact de l'air, ou encore quand on le chauffe au chalumeau à gaz oxigène et hydrogène. Dans le vide, l'étincelle électrique le réduit en petites particules métalliques. Dans toutes ces circonstances il se change en une substance d'un beau pourpre que l'on considère comme un oxide; mais plusieurs savans croient que ce prétendu oxide pourpre n'est que de l'or métallique très divisé. — Selon M. Buchner, en chauffant de l'or métallique avec diverses substances oxigénées, à la flamme extérieure d'un chalumeau à alcool, mais de manière à ne pas le fondre, il s'oxide et se combine avec ces substances; mais on le ramène en totalité à l'état métallique en chauffant jusqu'à fusion, avec du borax, les divers composés oxidés dans lesquels il se trouve. M. Buchner a obtenu de cette manière des composés d'oxide d'or avec les alcalis, les terres alcalines, les oxides de plomb, d'antimoine, de bismuth, de zinc, d'étain, de cadmium, de manganèse, d'urane, de chrôme et de silice. — L'or ne décompose jamais l'eau, même par l'intermédiaire des acides. Air. Eau.

L'or n'est attaqué que par un très petit nombre d'acides. — Acides.

Digitized by Google

L'acide nitrique dont la force est inférieure à 32°, n'agit nullement sur l'or ; de 32 à 35° il l'attaque à peine ; mais l'acide qui marque 35 à 40° l'attaque sensiblement, quoique faiblement, à la chaleur de l'ébullition. — L'acide nitreux attaque aussi un peu l'or. — L'acide sulfurique, même concentré et bouillant, ne l'attaque pas du tout. — L'acide sélénique le dissout en se transformant en acide sélénieux. — Selon Proust, l'acide muriatique très concentré et bouillant dissout en petite quantité l'or amené à l'état de division extrême. — L'eau régale, et le mélange d'acide nitrique et d'acide hydro-brômique ou d'acide hydriodique, le dissolvent avec une très grande facilité, et le transforment en chrômure, brômure et iodure. — L'or est dissous aussi par un mélange d'acide muriatique et d'acide sélénique, ou d'acide muriatique et d'acide chrômique, et en général par tous les mélanges desquels il peut résulter du chlore. — Pour dissoudre l'or on se sert souvent dans les arts du mélange de 4 p. d'acide nitrique et de 1. p. de sel ammoniac : on peut remplacer le sel ammoniac par un autre chlorure alcalin, et l'on peut employer également un mélange d'acide muriatique et d'un nitrate quelconque. — On cite aussi quelques acides organiques, tels que l'acide sébacique, etc., qui ont de l'action sur l'or ; mais si cette action est réelle, il est certain qu'elle est très faible.

Alcalis. Les alcalis n'attaquent l'or ni par *voie humide* ni par *voie sèche*, mais on a vu plus haut qu'à une certaine température ils peuvent, ainsi que beaucoup d'autres oxides, déterminer l'absorption de l'oxigène de l'air par l'or.

Sels. Dans les circonstances ordinaires l'or n'est attaqué ni par le nitre ni par les chlorates alcalins ; mais M. Tennant a fait voir que lorsqu'il est très divisé il est sensiblement attaqué par le nitre, et qu'il se forme une combinaison d'oxide d'or et de potasse : lorsqu'on dissout cette combinaison, l'or s'en sépare en totalité à l'état métallique, parce que l'oxide est réduit par le nitrite alcalin que contient toujours le mélange.

Charbon. Quand on chauffe de l'or dans de la poussière de charbon il acquiert une très belle couleur jaune à sa surface ;

mais on ignore s'il se forme un carbure. — Le soufre et le sélénium n'ont absolument aucune action sur l'or, même à l'aide de la chaleur. Les vapeurs d'hydrogène sulfuré ne le ternissent pas ; mais les persulfures alcalins le transforment aisément en sulfure, qu'ils retiennent en combinaison, soit par *voie humide*, soit par *voie sèche*. — Le phosphore et l'arsenic se combinent directement avec l'or à l'aide de la chaleur. — Le chlore gazeux attaque l'or à l'aide de la chaleur. Le chlore liquide le dissout : la dissolution a lieu très facilement lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'or très divisé. — Le brôme dissout bien l'or. — L'iode n'a pas d'action sensible sur lui et ternit seulement sa surface ; mais l'acide hydriodique ioduré le dissout. — L'or peut s'allier avec un très grand nombre de métaux.

Soufre et sélénium. Phosphore. Arsenic. Chlore. Métaux.

Le poids de son atome est de 1243,013 Au.

Atome.

L'or doit être placé au rang des métaux électro-négatifs ; et quoique l'argent, à cause de sa beauté, de son inaltérabilité, de sa ductilité et de sa grande valeur, lui soit souvent comparé, on doit reconnaître que parmi les corps simples connus il n'en est pas qui diffèrent plus l'un de l'autre par l'ensemble de leurs propriétés.

## ARTICLE II — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides d'or* sont complètement réduits par la chaleur rouge. La lumière solaire les réduit aussi à l'aide du temps.

1°. Le *protoxide* est d'un vert foncé. Il n'est pas permanent, et il se décompose spontanément en or métallique et en peroxide. Les acides lui font éprouver la même décomposition, en sorte qu'il ne peut former aucun sel. — Il est composé, selon M. Berzelius, de :

Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,9613 | — | 100 | $\dot{A}u$ |
| Oxigène.. | 0,0387 | — | 40,22 | |

Il est très difficile de l'avoir pur : on l'obtient en décom-

Préparation.

Digitized by

posant à froid les protochlorures par un alcali fixe en dissolution un peu étendue.

Caractères. 2°. Le *peroxide* est noir; son hydrate est d'un jaune rougeâtre. Il a une saveur styptique et métallique. — La chaleur en expulse aisément l'oxigène, et il est si facilement réductible par les combustibles, que lorsqu'on le dessèche à proximité de charbon en combustion, le gaz oxide de carbone qui se dégage lui enlève de l'oxigène. — Il donne avec l'iode un mélange d'or métallique et

Acides. d'iodate d'oxide. — M. Pelletier a prouvé que cet oxide ne peut pas former de véritables sels avec les acides, et qu'au contraire il se combine avec toutes les bases : c'est donc un véritable acide. Parmi les acides oxigénés il n'y a que les acides nitrique, sulfurique et acétique qui aient la faculté de dissoudre le peroxide d'or; mais l'eau le précipite complètement de ces dissolutions, soit à l'état d'oxide, soit à l'état métallique. L'acide nitrique ne dissout le peroxide d'or qu'à l'état de concentration : la dissolution est d'un brun jaunâtre; elle laisse déposer de l'oxide d'or par l'évaporation; et si l'on pousse celle-ci jusqu'à dessiccation, il reste un mélange d'or et d'oxide. L'acide sulfurique dissout moins bien l'oxide d'or que l'acide nitrique. L'acide acétique n'en dissout qu'une très petite quantité. Les autres acides organiques le réduisent : il n'y a dégagement de gaz carbonique qu'avec l'acide oxalique. — Les acides hydro-chlorique, hydro-brômique et hydriodique le dissolvent en le transformant en chlorure, brômure et iodure.

Bases. — Le peroxide d'or récemment préparé, et mieux encore son hydrate, se dissolvent dans les alcalis fixes caustiques. — Il forme avec l'ammoniaque un composé fulminant qui est probablement un azoture métallique. — A l'état naissant l'oxide et l'hydrate d'or se combinent aussi avec la baryte, la magnésie, et avec un grand nombre d'oxides

Chlorures. métalliques, et constituent des *aurates*. — L'oxide d'or se dissout sensiblement dans les chlorures de potassium, de sodium et de barium; les liqueurs deviennent alcalines.

Verres. — Il se combine avec les substances vitreuses et avec le borax, et il colore ces substances en un très beau jaune. —

Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,8923 | — | 100 | $\dot{\dot{\dot{A}}}u$ |
| Oxigène... | 0,1077 | — | 12,07 | |

D'après M. Pelletier, le meilleur moyen de préparer l'oxide d'or et son hydrate consiste à faire chauffer de la magnésie ou de l'oxide de zinc en excès avec une dissolution de perchlorure d'or, et à laver le dépôt avec de l'acide nitrique, qui décompose l'aurate formé. Quand on emploie l'acide concentré l'on a le peroxide; quand l'acide est étendu l'on obtient l'hydrate. Préparation.

3°. M. Berzelius présume que le précipité pourpre de Cassius contient un *oxide d'or intermédiaire* outre ceux que nous venons de décrire, et qui renferme deux fois autant d'oxigène que le protoxide.

### § 2. — Aurates.

Les dissolutions d'*aurates* sont à peu près incolores; elles deviennent jaunes par l'addition d'un acide. — Les acides oxigénés y forment des précipités d'hydrate ou de peroxide, floconneux, d'un violet plus ou moins foncé, et qui passent même au noir, selon que les dissolutions sont plus ou moins concentrées. L'acide muriatique les décompose en formant un chlorure d'or : il en est de même des autres acides lorsqu'il y a présence d'un chlorure soluble quelconque. — Le protosulfate de fer et l'acide oxalique en précipitent l'or à l'état métallique.

L'*aurate de potasse*, l'*aurate de soude* et l'*aurate de baryte* sont très solubles dans l'eau; les dissolutions sont incolores et ont la réaction alcaline. Quand on évapore à siccité une dissolution d'aurate de baryte, il se fait un dépôt pulvérulent de couleur violette, qui est un mélange d'oxide d'or et de carbonate de baryte.

L'*aurate de magnésie* est peu soluble dans l'eau pure et sensiblement plus soluble dans l'eau chargée de chlorure de magnésium; à l'état solide il est aisément décomposé par l'acide nitrique, et il donne du peroxide ou de l'hydrate de peroxide d'or très purs, selon qu'on emploie l'acide concentré ou étendu d'eau.

Digitized by Google

*Pourpre de Cassius.* — On appelle *pourpre de Cassius* le précipité d'un rouge pourpre qui se forme lorsqu'on mêle, dans des circonstances convenables, une dissolution d'or avec une dissolution de chlorure d'étain. On a beaucoup discuté sur la nature de cette substance, et cependant le sujet n'est pas encore tout-à-fait éclairci. Proust pensait que le précipité pourpre est un mélange d'or et d'étain métallique, l'un et l'autre très divisés, et de deutoxide d'étain. M. Berzelius croit que c'est un mélange variable d'alliage d'or et d'étain, de deutoxide d'étain, d'un composé de protoxide d'étain avec un oxide d'or intermédiaire entre les deux oxides d'or connus. M. Robiquet est aussi d'opinion que l'or s'y trouve à l'état d'oxide; mais, selon M. Buisson, le pourpre ne serait jamais qu'un mélange de deutoxide d'étain et d'or métallique dans un état de division extrême.

Le précipité pourpre retient de l'eau à une température un peu supérieure à 100°. Par calcination il abandonne cette eau sans qu'il se dégage la plus petite trace d'oxigène; il prend une couleur briquetée, et l'or y est alors à l'état métallique; d'où plusieurs savans induisent qu'à l'aide de la chaleur l'oxide d'or réagit sur le protoxide d'étain. — Le pourpre non calciné est décomposé par l'acide hydro-chlorique concentré, qui dissout l'oxide d'étain et laisse tout l'or à l'état métallique, et sans qu'il se dégage de chlore. Quand il a été calciné il n'est plus attaqué par l'acide muriatique; mais l'eau régale en sépare tout l'or sans dissoudre l'oxide d'étain. — L'ammoniaque dissout le pourpre humide : il en résulte un liquide d'un rouge foncé d'où le pourpre se précipite à l'état de gelée par l'évaporation spontanée de l'ammoniaque. — Selon M. Buisson, en broyant le pourpre non calciné avec du mercure, tout l'or s'amalgame, et il reste de l'oxide d'étain pur.

Il est difficile d'obtenir un très beau pourpre. Le protochlorure d'étain pur et le plus neutre possible, mêlé avec une dissolution d'or neutre, ne produit jamais de précipité rouge; le dépôt qui se forme est marron, ou brun, ou

bleu, ou vert, ou même métallique, selon le degré de concentration des liqueurs. Le deutochlorure d'étain ne trouble pas la dissolution d'or; mais le mélange des deux chlorures donne des précipités de couleur pourpre quand ils sont employés en de certaines proportions, et qu'ils sont convenablement étendus d'eau. Les liqueurs les plus étendues donnent le pourpre de la nuance la moins foncée. Selon M. Oberkampf cette nuance tire d'autant plus sur le violet que la proportion du chlorure d'étain est plus considérable relativement à celle du chlorure d'or; et lorsque l'or domine, la couleur tire plus ou moins sur le rose. — M. Buisson donne le procédé suivant comme le meilleur qu'on puisse suivre pour obtenir de très beau pourpre. On fait une dissolution neutre de protochlorure d'étain avec 1 p. de ce métal en grenailles, et de l'acide muriatique. D'une autre part on dissout 2 p. d'étain dans une eau régale composée de 3 p. d'acide nitrique et 1 p. d'acide muriatique, et de manière à ce que la dissolution soit neutre. Enfin on dissout à chaud 7 p. d'or dans une quantité strictement suffisante d'une eau régale composée de 1 p. d'acide nitrique et de 6 p. d'acide muriatique. On étend la dissolution d'or de 3 $\frac{1}{2}$ litres d'eau; on y mêle le deutochlorure d'étain, et l'on y ajoute goutte à goutte le protochlorure, jusqu'à ce que le précipité ait la nuance désirée : un excès de protochlorure brunit le précipité; un excès de deutochlorure le fait au contraire passer au violet. On le lave le plus promptement possible pour qu'il ne s'altère pas. — Il se forme du précipité pourpre quand on se sert de protochlorure d'étain qui est resté pendant quelque temps exposé à l'air, parce qu'alors il y a absorption d'oxigène et production de deutoxide d'étain. Le même effet a lieu lorsque avec du protochlorure d'étain pur on emploie une dissolution acide d'or faite par l'eau régale, à cause de la réaction que l'acide nitrique exerce sur le protochlorure.

M. Buisson a trouvé dans un échantillon de pourpre qu'il avait préparé : Composition.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Or métallique..... | 0,285 |
| Deutoxide d'étain... | 0,659 |
| Chlore..... | 0,052 |

mais il a constaté qu'en lavant ce précipité à grande eau l'on peut en séparer tout le chlore. Ce savant pense que quand on mêle du chlorure d'or à un mélange des deux chlorures d'étain, l'or étant amené à l'état métallique, il se forme de l'oxi-chlorure d'étain qui entraîne le deutochlorure, et qu'ainsi l'or se trouve dans un état de division extrême. Il assure avoir constaté que l'oxi-chlorure d'étain entraîne effectivement le deutochlorure, même en l'absence de l'or.

M. Oberkampf a trouvé

| | Dans le pourpre violet, | | Dans le pourpre clair, |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,398 | — | 0,795 |
| Oxide d'étain.... | 0,602 | — | 0,205 |

M. Berzelius a obtenu par l'analyse d'un pourpre de belle nuance.

| | |
|---|---|
| Or..... | 0,2835 |
| Deutoxide d'étain. | 0,6400 |
| Eau..... | 0,0765 |

mais selon lui l'or y est oxidé, et l'étain, partie à l'état de protoxide et partie à l'état de deutoxide.

M. Mercadier a remarqué que lorsqu'on traite par l'acide nitrique de l'argent contenant de l'or et de l'étain, il reste du pourpre de Cassius, et que, d'après son poids, on doit admettre que l'or et l'étain se trouvent l'un et l'autre dans cette substance à l'état de peroxide. Mais M. Gay-Lussac ayant répété l'expérience, a trouvé au contraire que d'après le poids de pourpre obtenu, on doit admettre que celui-ci contient l'or à l'état métallique.

Usages. On fait un très grand usage du précipité pourpre pour colorer les verres et les émaux en pourpre. Il arrive quelquefois que la couleur disparaît par la fusion; mais elle renaît par le contact de la flamme fumante des matières combustibles. En mélangeant le précipité pourpre avec de l'oxide d'argent on donne aux verres une cou-

leur cramoisie. L'oxide d'antimoine employé en remplacement de l'oxide d'argent produit le brun foncé.

On peut obtenir un précipité semblable pour la couleur au pourpre de Cassius en mêlant une dissolution de chlorure d'or avec du protonitrate d'étain, du chlorure d'antimoine ou du bismuth, ou même du protosulfate de fer.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés* et *tellurés*.

*Sulfures*. — Il y a deux *sulfures d'or* qui correspondent aux oxides. Ils sont complètement réduits à la chaleur rouge faible.

1°. Le *protosulfure* est d'un brun foncé presque noir. — On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de chlorure d'or : il se forme en même temps de l'eau et de l'acide sulfurique. — Ce sulfure doit être composé de : Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,9251 | — | 100 | $\dot{A}u$ |
| Soufre..... | 0,0749 | — | 8,9 | |

2°. Le *deutosulfure* est floconneux, d'un jaune foncé, et devient brun par la dessiccation. — Il se dissout dans les sulfures alcalins et chasse l'hydrogène sulfuré des hydro-sulfates ; les dissolutions sont d'un jaune rougeâtre ; les acides en précipitent le sulfure d'or. — Le sulfure est décomposé par les solutions bouillantes de potasse et de soude caustiques, il reste de l'or métallique pur et il se forme une dissolution de sulfure double et d'hyposulfite alcalin.—D'après les expériences de M. Obekampf le deutosulfure d'or est composé de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,8047 | — | 100 | $\dddot{A}u$ |
| Soufre..... | 0,1953 | — | 27,27 | |

on l'obtient en précipitant à froid une dissolution d'or étendue par l'hydrogène sulfuré, ou en chauffant de l'or en excès avec du soufre et du carbonate de potasse ou de soude, lavant dans l'eau et saturant avec un oxide. Préparation.

*Tellurure*. — L'*or* paraît avoir une grande affinité pour le *tellure*. Il est précipité de ses dissolutions par l'hydrogène

Digitized by Google

Composition. telluré. — Il y a dans la nature deux tellurures d'or qui sont combinés avec d'autres tellurures; l'un correspond à l'oxide, et contient :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,5072 | — | 100 | $Au^2 Te^3$ |
| Tellure.. | 0,4928 | — | 97,5 | |

et l'autre renferme deux fois autant de tellure ou

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,338 | — | 100 | $Au^2 Te^6$ |
| Tellure.... | 0,663 | — | 195 | |

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

Préparation. *Phosphure.* — On obtient le *phosphure d'or* en faisant passer de l'hydrogène phosphoré en excès dans une dissolution d'or : il se précipite d'abord de l'or métallique, mais qui absorbe ensuite le phophore du gaz phosphoré. — Le phosphure est noir et sans éclat métallique. Il est plus fusible que l'or, et quand il a été fondu il est d'un blanc grisâtre, cristallin, cassant et à cassure grenue. Il se décompose aisément par la chaleur, par le grillage et par le nitre. Le soufre en sépare le phosphore à l'état de sulfure. Il précipite l'or de ses dissolutions comme le phosphore pur.

Caractères. *Arséniure.* — L'*arséniure d'or,* préparé en exposant de l'or à la vapeur de l'arsenic est blanc et très cassant. L'or chauffé avec l'arsenic en retient de un soixantième à un huit-centième, et devient cassant. Il est très difficile d'en séparer les dernières portions d'arsenic même par une forte chaleur.

*Or fulminant.* — Il y a deux espèces d'*or fulminant.* On les a pendant long-temps considérées l'une et l'autre comme des composés d'oxide d'or et d'ammoniaque; mais plusieurs chimistes soupçonnaient qu'elles ne renfermaient pas d'oxigène, et M. Dumas a prouvé qu'elles sont essentiellement formées d'azoture d'or et d'ammoniaque.

Préparation. 1°. La *première espèce d'or fulminant* s'obtient en faisant digérer de l'oxide d'or dans de l'ammoniaque ou dans du sulfate d'ammoniaque. — Elle est d'une couleur foncée ou grise. Elle se décompose avec explosion soit

Digitized by Google

par une chaleur très peu plus élevée que celle de l'ébullition de l'eau, soit par le choc, soit même par le plus léger frottement; il se dégage de l'ammoniaque, de l'eau et de l'azote, et l'or reste à l'état métallique. On peut la décomposer sans danger en la chauffant avec dix fois son poids de soufre, ou avec vingt à trente fois son poids de deutoxide de cuivre ou de massicot. — Elle contient, selon M. Dumas : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,7760 | — | $2^{at}$ |
| Azote..... | 0,0556 | — | 2 |
| Ammoniaque... | 0,0665 | — | 2 |
| Eau..... | 0,1125 | — | 3 |

2°. L'*or fulminant de la seconde espèce* se prépare en décomposant le chlorure d'or par l'ammoniaque faible en excès. Il est d'un jaune foncé. — Il détone violemment à la température de 143°; mais si on le chauffe graduellement, et pendant un certain temps, jusqu'à 130°, il ne détone plus qu'à 150° et même 160°, et si l'action de la chaleur a été long-temps prolongée il ne détone pas même au rouge. — Il est composé, selon M. Dumas, de : Préparation. Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,7360 | — | $6^{at}$ |
| Chlore..... | 0,0430 | — | 2 |
| Azote..... | 0,1040 | — | 4 |
| Ammoniaque... | 0,0842 | — | 8 |
| Eau..... | 0,1021 | — | 9 |

Sa formule est $(Au^4\ Az^4 + Az^4\ H^{12}) + (Au^2\ Cl^2 + Az^4\ H^{12}) + 9\dot{H}$. Quand on le lave pendant long-temps avec de l'eau bouillante il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et il reste un sous-azoture ammoniacal dont la formule est $Au^6\ Az^2 + Az^2\ H^6$. — On peut décomposer les ors fulminans sans détonation en les faisant digérer avec du fer, du zinc ou du mercure, dans de l'acide hydro-chlorique étendu.

ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés* et *iodés.*

*Chlorures.*—1°. Le *protochlorure* est d'un jaune pâle. — La chaleur le réduit très aisément. — L'eau ne l'al- Caractères.

Digitized by Google

tère pas à froid ou dans l'obscurité ; mais au contact de la lumière ou à l'aide de la chaleur elle le change en or métallique et en deutochlorure.—Les acides oxigénés, saturés d'oxigène produisent le même effet : les deux tiers de l'or se séparent à l'état métallique. — Les alcalis en dissolutions étendues le décomposent totalement et le changent en protoxide. — On l'obtient en chauffant avec précaution du deutochlorure d'or à la température de 200 à 230° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore, puis lavant le résidu avec de l'eau froide dans l'obscurité pour enlever la portion de perchlorure qui a pu résister à la décomposition. — Il doit contenir :

Préparation.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,9151 | — | 100 | Au Cl |
| Chlore..... | 0,0849 | — | 17,8 | |

Caractères.

2°. Le *perchlorure* est d'un rouge-brun très foncé, déliquescent, incristallisable, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'il colore en rouge de rubis. Desséché il est anhydre. — La chaleur le réduit aisément en le faisant passer à l'état de protochlorure. La lumière solaire le réduit aussi au bout d'un certain temps. — Lorsqu'on l'agite avec l'éther il se dissout, et la liqueur se partage par le repos en deux parties, l'une inférieure incolore, qui n'est que l'eau chargée d'acide hydro-chlorique, et l'autre d'un beau jaune qui surnage, et qui contient tout l'or. — On ne connaît pas bien sa nature. On employait autrefois cette dissolution jaune dans la médecine, sous le nom d'*or potable*. Elle est extrêmement caustique. Elle se décompose spontanément, et au bout d'un certain temps presque tout l'or s'en sépare à l'état métallique sous forme de petits cristaux brillans. — Quand on chauffe une dissolution de perchlorure d'or avec de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique, au moment où la température approche de 150° il se dégage du chlore, et il se dépose du protochlorure d'or mélangé d'or métallique. Ces acides n'agissent qu'en ce qu'ils permettent à la liqueur de prendre une température élevée ; aussi les acides très volatils n'agissent-ils sur le chlorure d'or que comme l'eau pure. Les acides

Digitized by Google

acétique, citrique et tartrique ne le réduisent pas. L'acide oxalique le réduit en quelques jours. Les acétates, citrates et tartrates le réduisent, mais très lentément. L'oxalate acide de potasse le réduit en moins de vingt-quatre heures, et l'oxalate neutre en quelques heures seulement; la réduction a lieu avec dégagement de gaz acide carbonique.

Le *perchlorure d'or* forme avec l'acide hydro-chlorique une combinaison que l'on considère soit comme un *hydro-chlorate de chlorure*, soit comme un *chlorure double d'or et d'hydrogène*. C'est ce qu'on nommait autrefois le *muriate acide*. — Cette combinaison est d'un beau jaune d'or; elle est moins soluble dans l'eau que le chlorure, et elle cristallise aisément par refroidissement en aiguilles ou en petits prismes allongés. — Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur il s'en dégage d'abord de l'acide hydro-chlorique, puis un mélange de cet acide et de chlore, et il reste du perchlorure mêlé de protochlorure. Acide hydro-chlorique.

Le perchlorure d'or a grande tendance à se combiner avec le chlorure de potassium, avec le chlorure de sodium, et avec la plupart des autres chlorures. Ces combinaisons se produisent dès que les chlorures se trouvent ensemble dans une même dissolution. Cette propriété explique les phénomènes qui ont lieu quand on traite le chlorure d'or par les bases. Chlorures.

La potasse et la soude caustiques décomposent les dissolutions de ce chlorure; il se fait un précipité pulvérulent noirâtre d'autant moins abondant qu'on emploie plus d'alcali, et qui ne s'élève jamais à plus d'un dixième de la quantité d'or contenue dans la dissolution. Ce précipité est de l'oxide anhydre qui retient un peu de potasse. La liqueur surnageante est à peine colorée en jaune verdâtre : elle tient en dissolution un mélange de chlorure double et d'aurate de potasse. En la saturant d'un acide elle redevient jaune, et l'addition d'un alcali peut ensuite en précipiter une certaine quantité d'or. Alcalis.

La baryte caustique précipite la plus grande partie de Baryte.



Digitized by Google

l'or de la dissolution du perchlorure; cependant la liqueur retient une petite quantité d'aurate de baryte. Le dépôt est de l'aurate de baryte mêlé de chlorure. Si l'on n'a pas employé un grand excès de la terre alcaline l'acide nitrique décompose ce dépôt et le change en hydrate de peroxide gélatineux et qui reste long-temps en suspension dans la liqueur; mais cet hydrate est presque toujours mélangé d'un peu de baryte et d'un peu d'or métallique.

Magnésie. Lorsqu'on chauffe une dissolution de chlorure d'or avec de la magnésie sans excès il se précipite de l'hydrate d'or imprégné de chlorure d'or et de magnésie, et la liqueur, qui est d'un jaune brunâtre, contient encore du chlorure d'or; mais quand on met un excès de magnésie, le précipité est de l'aurate de magnésie sans chlorure de magnésium, et la liqueur retient en dissolution un peu d'aurate de magnésie. — Oxide de zinc. L'oxide de zinc se comporte avec le chlorure d'or comme la magnésie. — Ainsi les bases salifiables oxident l'or pour s'emparer du chlore avec lequel il est combiné, et si elles sont en quantité suffisante elles s'unissent avec l'oxide formé. — Ammoniaque. L'ammoniaque précipite des dissolutions de chlorure d'or de l'or fulminant en poudre jaune. — Carbonates. Les carbonates alcalins se comportent comme les alcalis caustiques avec le chlorure d'or.

Sels d'argent. Le sulfate et le nitrate d'argent le décomposent instantanément : il se fait un précipité brunâtre, et la liqueur ne retient que de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, si l'on n'a pas employé un excès de sel d'argent. Le précipité est un mélange de chlorure d'argent et d'oxide d'or dont on peut séparer celui-ci au moyen de l'acide muriatique, qui le dissout très facilement.

Nitrate de plomb. Le nitrate de plomb le décompose absolument comme le nitrate d'argent. En soumettant le précipité à la coupellation on a de l'or pur. — Nitrate de mercure. Le protonitrate de mercure y forme un précipité gris-bleu composé, selon M. Fischer, de deutoxide de mercure et de sous-oxide d'or, et inattaquable à froid par l'acide muriatique.

Composition. Le perchlorure d'or est composé de :

Digitized by Google

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,65185 | — | 100 | Au $Cl^3$ |
| Chlore..... | 0,34817 | — | 53,41 | |

On se sert de la dissolution d'or dans l'eau régale pour dorer les métaux en les frottant avec un bouchon imbibé de cette dissolution. On l'emploie aussi pour préparer l'or divisé, le précipité pourpre, l'oxide d'or, etc.

L'or est précipité à l'état métallique de ses dissolutions, par un grand nombre de corps ; savoir, le gaz hydrogène (la liqueur devient d'abord pourpre), le charbon, le phosphore, l'azote, le deutoxide d'azote, la plupart des substances végétales et animales, la plupart des métaux, les acides sulfureux, phosphoreux et nitreux, les sulfites et les phosphites, les sels de protoxide de mercure et les sels de protoxide de fer. — La noix de galle colore d'abord la dissolution en vert ; mais cette couleur disparaît peu à peu à mesure que le précipité se forme. — Avec les sels de protoxide de mercure le dépôt est mêlé de protochlorure de mercure qu'on peut en séparer par la chaleur. — Avec les sels de protoxide de fer, le précipité est pur si la liqueur est maintenue acide. C'est par le moyen du protosulfate de fer qu'on prépare ce qu'on appelle l'*or divisé*, qu'on applique sur les émaux en le mêlant avec un fondant. Quand la dissolution est concentrée, et qu'on emploie un excès de sel de fer, la liqueur devient d'abord d'un beau vert ; puis à mesure que le précipité se forme elle passe au bleu, et elle finit par se décolorer tout-à-fait ; lorsqu'au contraire la dissolution est étendue, l'addition de sulfate de fer la fait devenir sur-le-champ d'un bleu-indigo, puis elle se décolore peu à peu. L'or précipité est sous la forme d'une poudre rougeâtre matte qui prend de l'éclat par la frottement. — L'étain et le protochlorure d'étain forment dans les dissolutions d'or des précipités bruns ou pourpres dont la nuance varie, et qui sont connus sous le nom de *pourpre de Cassius*. — Le gaz hydrogène sulfuré précipite l'or à l'état de sulfure noir ; les hydro-sulfates produisent le même effet et redissolvent le précipité lorsqu'on les emploie en excès. — L'hydro-



Digitized by Google

gène phosphoré fait passer les dissolutions au pourpre, et en précipite ensuite l'or à l'état métallique si le gaz est employé en quantité insuffisante pour opérer une précipitation complète, et à l'état de phosphure noir s'il est employé en excès. — L'acide hydriodique et les hydriodates colorent les dissolutions d'or en noir et en précipitent du protoiodure vert jaunâtre. — Le prussiate jaune les colore en vert-émeraude. Le prussiate rouge ne les précipite pas. — Les dissolutions d'or colorent la peau et toutes les substances organiques en pourpre.

Les *chlorures doubles d'or et d'alcali* sont d'un jaune d'or pâle, solubles et cristallisables. Leurs dissolutions ne sont pas troublées par les alcalis. — Exposés à l'action de la chaleur, ils abandonnent d'abord de l'eau, bientôt après ils se fondent en un liquide rouge-brun foncé, et ils ne commencent à se décomposer qu'à la température à laquelle le verre se ramollit.

Le *chlorure d'or et de potassium* cristallise en prismes quadrangulaires allongés ou en tables hexagonales, transparens. Les cristaux s'effleurissent dans l'air sec, et perdent leur eau à 100°. Le sel effleuri se fond à une chaleur faible, abandonne du chlore, et se change en un chlorure double $KCl + AuCl$ que l'eau et l'acide muriatique séparent de l'or. — Le chlorure double neutre a pour formule $KCl + AuCl^3 + 8\dot{H}$, selon M. Berzelius, et est composé de :

| | |
|---|---|
| Chlorure de potassium. | 0,17560 |
| Or..... | 0,46827 |
| Chlore..... | 0,25014 |
| Eau..... | 0,10593 |

Caractères. Le *chlorure d'or et de sodium* cristallise aussi en prismes quadrangulaires allongés, d'un jaune-orange, inaltérables à l'air. Il est plus soluble à chaud qu'à froid. Il ne peut abandonner son eau sans perdre du chlore. — Selon M. Berzelius, sa formule est $Na\,Cl + Au\,Cl^3 + 4\dot{H}$, et il contient :

Composition.

Digitized by Google

| | |
|---|---|
| Chlorure de sodium. | 0,14680 |
| Or..... | 0,26575 |
| Chlore..... | 0,49545 |
| Eau..... | 0,09000 |

et il est composé, selon M. Figuier, de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Perchlorure d'or..... | 0,700 | — | 1 at |
| Chlorure de sodium.... | 0,134 | — | 1 |
| Eau..... | 0,166 | — | 8 |

Le *chloro-aurate de barium* est jaune et cristallise en prismes rhomboédriques aplatis de 105°, déliquescens.

Le *chloro-aurate de strontium* est semblable au précédent, mais non déliquescent.

Le *chloro-aurate de calcium* cristallise en longs prismes rhomboïdaux aciculaires, un peu déliquescens. — Il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorure de calcium.. | 0,1345 | — | 1 at |
| Deutochlorure d'or... | 0,7354 | — | 3 |
| Eau..... ..... | 0,1301 | — | 6 |

Le *chloro-aurate de magnésium* est d'un très beau jaune-citron, et cristallise en prismes rhomboïdaux de 108° qui se liquéfient quand il fait chaud. — Il est composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorure de magnésium. | 0,1050 | — | 1 at |
| Deutochlorure d'or.. .. | 0,6610 | — | 3 |
| Eau..... | 0,2340 | — | 12 |

Le *chloro-aurate de manganèse* cristallise en prismes rhomboïdaux jaunes.

Le *chloro-aurate de cobalt* cristallise en longs prismes rhomboïdaux très obliques, d'un jaune foncé, permanens à l'air.

Le *chloro-aurate de nickel* est d'un jaune-vert et isomorphe avec les composés de magnésium et de zinc.

Le *chloro-aurate de zinc* ressemble au composé de magnésium.

Le *chloro-aurate de cadmium* est d'un jaune foncé et cristallise en aiguilles prismatiques permanentes à l'air.

*Brómure.* — Le *perbrómure d'or sec* est d'un gris

Digitized by Google

noirâtre, sans éclat métallique. Il se dissout facilement dans l'eau, qu'il colore en rouge foncé. La dissolution fournit des cristaux de même couleur. — Il doit contenir :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,468 | — | 100 |
| Brôme.... | 0,532 | — | 113,69 |

Caractères. *Iodure.* — Le *periodure* est d'un jaune verdâtre, insoluble dans l'eau f., à peine soluble dans l'eau b.; mais soluble dans l'acide hydriodique ioduré. — Il se réduit à la température de 150°.—A froid les acides nitrique, sulfurique et muriatique ne l'altèrent pas; mais à l'aide de la chaleur les mêmes acides en déterminent la réduction. —Les alcalis le décomposent totalement : l'or reste à l'état métallique, et il se forme un mélange d'iodate et d'iodure alcalin. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,345 | — | 100 |
| Iode..... | 0,655 | — | 190 |

ARTICLE VI. — *Alliages.*

M. Hatchett a fait sur les alliages d'or un travail important dont nous allons faire connaître les principaux résultats.

*Manganèse.* — L'alliage contenant 0,12 de *manganèse* est d'un gris jaunâtre pâle, presque aussi éclatant que l'acier, très dur, un peu ductile, à cassure grenue et spongieuse, moins fusible que l'or. Il se décompose par le grillage.

*Fer.* — L'*or* a une très grande affinité pour le *fer*. Ces deux métaux peuvent s'unir en toutes proportions, soit qu'on emploie le fer pur, soit qu'on l'emploie à l'état de fonte ou d'acier. On peut souder le fer avec l'or. — L'alliage qui contient un douzième de fer est gris jaunâtre pâle, très ductile, très tenace, et plus dur que l'or; il y a dilatation dans la combinaison. — L'alliage qui contient de un cinquième à un sixième de fer est gris, et prend un très beau poli : on l'emploie dans la bijouterie sous le nom d'*or gris*. — Enfin l'alliage qui contient les trois quarts ou les quatre cinquièmes de fer

Digitized by Google

a la couleur de l'argent, et il est très dur : on pourrait en faire des instrumens tranchans. — On ne parvient à séparer l'or du fer qu'en employant des affinités très énergiques.

*Cobalt.* — L'*or* et le *cobalt* s'allient très bien par fusion; il y a dilatation. Les alliages sont d'un jaune terne, et cassans, à moins que la proportion de cobalt ne soit moindre qu'un soixantième.

*Nickel.* — Les alliages d'*or* et de *nickel* ont lieu avec dilatation. Ils sont d'un jaune de laiton et cassans.

Le cobalt et le nickel étant ductiles et ayant la propriété de former beaucoup d'alliages qui le sont également, il est étonnant que ceux qu'ils donnent avec l'or soient cassans : peut-être M. Hatchett n'a-t-il pas pu, à l'époque où il a fait son travail, se procurer du cobalt et du nickel purs.

*Cuivre.* — L'*or* et le *cuivre* ont une grande affinité l'un pour l'autre, et s'allient en toutes proportions. Dans tous les alliages il y a dilatation. — Le cuivre rehausse la couleur de l'or, lui donne de la dureté, et diminue peu sa ductilité; la dureté est à son *maximum* dans l'alliage qui renferme un huitième de cuivre. Les alliages de cuivre et d'or sont plus fusibles que l'or pur : c'est à cause de cela qu'on les emploie pour soudure. — La monnaie d'or française renferme 0,100 de cuivre, et par tolérance 0,098 à 0,102; la vaisselle en renferme de 0,08 à 0,25. Dans la monnaie anglaise il y a un douzième de cuivre ou un douzième de cuivre et d'argent.

Pour que les objets fabriqués en or aient une belle nuance métallique on y allie presque toujours un peu de cuivre à la surface seulement; c'est ce qu'on appelle *donner la couleur*. Couleur.

Les recettes pour donner la couleur varient beaucoup : voici la plus suivie, selon Ribeaucourt. On fait fondre 1 livre de cire jaune, on y projette 2 onces d'alun calciné, 12 onces de crayon rouge, 2 onces de vert-de-gris, 2 onces de cendres de cuivre; on mélange exactement, et l'on moule la matière en bâtons. On frotte la pièce à laquelle on veut donner la couleur avec un

Digitized by Google

de ces bâtons, on la chauffe jusqu'à ce que toute la cire soit consumée, on la brunit et on la lave dans une liqueur composée de 1 pinte d'eau, 2 onces de cendres gravelées, 2 onces de sel marin, et 4 onces de soufre.

*Antimoine.* — L'*antimoine* s'allie facilement avec l'*or*; il y a contraction dans l'alliage. Les antimoniures d'or sont d'un jaune plus ou moins pâle, cassans, à cassure grenue et matte comme celle de la porcelaine. Il ne faut qu'une très petite quantité d'antimoine pour altérer la ductilité de l'or. Ces alliages sont décomposés par le grillage à une température un peu élevée; ils le sont également par le nitre.

*Étain.* — Dans tous les alliages d'*or* et d'*étain* il y a contraction. Ces alliages sont tous plus fusibles que l'or. — Celui qui renferme un soixantième d'étain est ductile jusqu'à la température de 10° p., à laquelle il se désagrége. — Celui qui en contient un trente-septième est très ductile à froid; mais il tombe en morceaux lorsqu'on le chauffe au rouge. — Enfin l'alliage qui renferme un douzième d'étain est d'un jaune pâle, et très peu ductile; sa cassure est grenue et terreuse.

*Zinc.* — Il y a contraction dans les alliages d'*or* et de *zinc*. Le zinc rend l'or cassant; ses vapeurs même produisent cet effet à un degré sensible. — L'alliage qui contient un dixième de zinc est d'un jaune de laiton et très cassant. — L'alliage qui en renferme la moitié de son poids est blanc, très dur, et susceptible de recevoir un très beau poli. — Hellot assure que lorsqu'on chauffe un alliage qui renferme 7 p. de zinc pour 1 p. d'or, ce dernier métal se volatilise en totalité avec le zinc.

*Bismuth.* — Les vapeurs du *bismuth* suffisent pour diminuer la ductilité de l'*or*. Les alliages de ces deux métaux ressemblent au laiton, et sont cassans; ils ont lieu avec forte contraction.

*Mercure.* — Lorsqu'on plonge de l'*or* dans du *mercure* il blanchit aussitôt, et il finit par s'y dissoudre, même à la température ordinaire. La chaleur accélère beaucoup la combinaison. — L'alliage, saturé de mercure et com-

Digitized by Google

primé dans de la peau de chamois, est blanc, mou d'abord, mais solide au bout d'un certain temps. Il cristallise en prismes à quatre pans. Il renferme environ 2 p. d'or et 1 p. de mercure. — L'amalgame pétrissable contient 7 p. de mercure et 1 p. d'or. On l'emploie beaucoup pour dorer les métaux. On l'applique immédiatement sur l'argent. Mais pour fixer l'or sur le cuivre il faut d'abord frotter celui-ci avec du sublimé corrosif, afin de le recouvrir de mercure, et l'enduire ensuite d'amalgame; en chauffant les pièces ainsi préparées on volatilise tout le mercure, et elles se trouvent couvertes d'or mat. On leur donne le poli en les frottant sous l'eau avec une brosse de laiton, etc.

*Plomb.* — Il y a expansion dans tous les alliages d'*or* et de *plomb*. Ils sont très cassans. Il ne faut qu'un demi-millième de plomb pour altérer la ductilité de l'or. — L'alliage qui renferme un douzième de plomb est d'un jaune pâle, extrêmement fragile, à cassure grenue et matte comme celle de la porcelaine. On sépare complètement le plomb de l'or par la coupellation.

*Argent.* — L'*or* et l'*argent* peuvent s'unir en toutes proportions par fusion rapide; mais on prétend qu'en laissant refroidir lentement le mélange fondu il se sépare de l'argent un peu aurifère qui surnage sur un alliage composé de 5 p. d'or pour 1 p. d'argent. Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or pur, et servent pour soudure. — Selon M. Prinsep, l'alliage qui contient 0,10 d'or fond à 1048° cent., et celui qui en contient 0,25, à 1121°. — Les alliages d'or et d'argent sont d'un blanc verdâtre : un vingtième d'argent suffit pour changer tout-à-fait la couleur de l'or. Ces alliages sont bien ductiles, mais plus durs, plus élastiques et plus sonores que l'or et que l'argent. La dureté est à son *maximum* dans l'alliage qui renferme un tiers de son poids d'argent. — L'*or vert*, dont on fait usage dans la bijouterie, contient 0,708 d'or et 0,292 d'argent. — L'acide nitrique et l'acide sulfurique purs attaquent les alliages d'or et d'argent, et en séparent tout l'argent quand celui-ci dépasse une

Digitized by Google

certaine proportion. — Voici la composition de quelques alliages d'or et d'argent supposés contenir les deux métaux en rapports atomiques.

| Or. | Atomes. | Argent. | Atomes. | Formules. |
|---|---|---|---|---|
| 0,3100 | 1 | 0,6900 | 2 | $Au\ Ag^2$ |
| 0,6477 | 2 | 0,3523 | 1 | $Au^2\ Ag$ |
| 0,7340 | 3 | 0,2660 | 1 | $Au^3\ Ag$ |
| 0,7871 | 4 | 0,2139 | 1 | $Au^4\ Ag$ |
| 0,8214 | 5 | 0,1586 | 1 | $Au^5\ Ag$ |
| 0,8471 | 6 | 0,1523 | 1 | $Au^6\ Ag$ |
| 0,8756 | 7 | 0,1344 | 1 | $Au^7\ Ag$ |
| 0,8804 | 8 | 0,1196 | 1 | $Au^8\ Ag$ |
| 0,8914 | 9 | 0,1086 | 1 | $Au^9\ Ag$ |
| 0,9002 | 10 | 0,0998 | 1 | $Au^{10}\ Ag$ |
| 0,9099 | 11 | 0,0901 | 1 | $Au^{11}\ Ag$ |
| 0,9170 | 12 | 0,0830 | 1 | $Au^{12}\ Ag$ |

*Argent* et *cuivre*. — On donne aux alliages d'*or*, d'*argent* et de *cuivre* le nom de *doré*.

*Platine*. — L'*or* et le *platine* s'allient en toutes proportions. Pour que leurs alliages soient homogènes il est nécessaire de les préparer à une température suffisamment élevée pour les faire entrer en pleine fusion. Ils sont tous bien ductiles et très élastiques. L'acide nitrique ne les attaque pas. — L'alliage qui contient environ un quinzième à un dixième de platine a la couleur jaune pâle de l'argent terni. — Celui qui en contient environ un cinquième ressemble absolument au platine. — Au contraire l'alliage qui ne contient qu'un dix-septième de platine ressemble à de l'or pur, et l'on ne peut pas y soupçonner la présence de l'or.

*Platine* et *argent*. — Le *platine*, l'*argent* et l'*or* s'allient en toutes proportions. Les alliages qu'ils forment sont ductiles, mais plus raides et plus élastiques que les alliages d'or et d'argent, et jouissent de cette propriété remarquable que quand les trois métaux s'y trouvent en de certaines proportions, l'acide nitrique dissout tout l'argent et en même temps tout le platine, et laisse l'or pur. —

Digitized by Google

Selon M. Chaudet, l'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Or..... | 0,22 |
| Platine.. | 0,22 |
| Argent.. | 0,56 |

se fond sous la moufle en un bouton rond, terne, et qui n'adhère pas à la coupelle.

*Platine, argent, cuivre.* — On introduit quelquefois par fraude du platine dans le *doré*, et cette fraude est souvent difficile à constater, parce que le platine résiste comme l'or à l'action de l'acide sulfurique.

*Palladium.* — Les alliages d'*or* et de *palladium* sont ductiles, mais moins que chacun des métaux purs. Leur cassure est grenue, à gros grains. Il ne faut que très peu de palladium pour altérer la couleur de l'or. La plupart des alliages sont gris. — L'alliage à parties égales est presque blanc.

*Rhodium.* — L'*or* et le *rhodium* forment des alliages fusibles quand le rhodium n'est pas en grand excès. M. André del Rio dit qu'ils sont cassans. — L'alliage qui renferme un septième de rhodium a absolument la même couleur que l'or; d'où l'on voit que le rhodium n'a pas, comme le platine et le palladium, la propriété de décolorer l'or. Une petite quantité de rhodium donne à l'or de la dureté sans altérer sa ductilité. — Ces alliages se recouvrent d'oxide de rhodium par le grillage. Selon M. André del Rio, ils se dissolvent complètement dans l'eau régale, et ils forment facilement des amalgames avec le mercure.

*Iridium.* — L'*iridium* en s'alliant avec l'or altère très peu sa couleur. Les alliages fusibles sont ductiles.

*Osmium.* — Les alliages d'*or* et d'*osmium* sont ductiles, et complètement solubles dans l'eau régale, avec dégagement d'acide osmique.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux et produits d'arts.*

L'*or* est extrêmement disséminé dans la nature; mais il ne se trouve jamais qu'en petite quantité à la fois, et il

Digitized by Google

ne constitue qu'un très petit nombre d'espèces. Ces espèces sont :

1°. L'*or natif*, qui comprend l'or pur et l'or allié en différentes proportions avec l'argent et avec le cuivre ;

2°. L'*or allié de rhodium* ;

3°. L'*or graphique* ou *tellurure argentifère* ;

4°. Le *tellurure feuilleté* ou *tellurure plombo-argentifère* ;

5°. et 6°. Le *tellurure sulfo-plombifère* ou *blatter-erz*.

Gisemens. L'or se trouve principalement dans des terrains de transport anciens, formés en général de fragmens et de cailloux roulés quarzeux, liés entre eux par un ciment argilo-ferrugineux très sableux, et dans lesquels on rencontre accidentellement des débris de roches primitives, du fer oligiste, du fer titané magnétique, du bois pétrifié, et aussi du platine et des diamans. On exploite des dépôts immenses de cette nature au Brésil, où ils portent le nom de *cascalho* ; au Chili, dans les monts Oural, en Afrique, etc. Un grand nombre de rivières roulent des paillettes d'or. Les sables ferrugineux supérieurs des terrains tertiaires en ont donné jusqu'à un demi-gros au quintal ; enfin on en trouve jusque dans la terre végétale. — L'or existe aussi en couches et en filons dans les terrains anciens granitiques, porphyriques, etc., tantôt pur et tantôt disséminé en très petite quantité et comme accidentellement dans d'autres minéraux métalliques. A la Gardette (Isère), au mont Rose, etc., on le trouve en filons avec du cristal de roche. Au Brésil on exploite, pour en extraire l'or, un énorme dépôt stratifié, d'origine primitive ou intermédiaire, formé de quarz mélangé de chlorite, de tourmaline, de fer oligiste, de fer oxidé rouge, etc. — Tous les minéraux qui renferment de l'argent ou du cuivre peuvent aussi contenir de l'or ; mais on trouve ce métal principalement dans les pyrites arsenicales, le mispikel, le cuivre pyriteux, le sulfure d'antimoine, etc. — Les minerais d'or tellurés se trouvent en Transylvanie, dans des filons irréguliers qui traversent le grunstein porphyrique et la grauwacke selon toutes sortes de directions. Ils sont accompagnés de pyrites et de galène argentifère, d'argent

Digitized by Google

sulfuré, de cuivre pyriteux, de cuivre gris, de blende, de sulfure d'antimoine, de réalgar et d'or natif.

1°. *Or natif pur* et *argentifère*. — *L'or natif* est tantôt en cristaux cubiques, octaédriques ou dodécaédriques, tantôt en aiguilles, en feuilles, en paillettes ou en grains irréguliers. Il est tendre et ductile. Sa couleur et sa densité varient beaucoup selon sa pureté : le plus souvent il est d'un jaune d'or pur ou d'un jaune de laiton. On le trouve quelquefois, mais très rarement, en gros morceaux : on donne à ces morceaux le nom de *pépites*. Caractères.

M. Boussingault a analysé douze variétés d'or natif venant la plupart de l'Amérique méridionale : son travail, dont nous donnons ici le résultat, lui a fait admettre sept combinaisons différentes, en proportions définies, d'or et d'argent.

| | Malpaso. (1) | Llano. (2) | La Baja. (3) | Rio-Sucio. (4) | Ojas Anchas. (5) | Trinidad. (6) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Or. . . . . | 0,8824 | 0,8858 | 0,8815 | 0,8794 | 0,8450 | 0,8240 |
| Argent. . . . . | 0,1176 | 0,1142 | 0,1185 | 0,1206 | 0,1550 | 0,1760 |
| | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |

| | Guano. (7) | Otramina. (8) | Titiribi. (9) | Marmato. (10) | Transylvanie. (11) | Santa-Rosa. (12) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Or. . . . . | 0,7368 | 0,7340 | 0,7400 | 0,7345 | 0,6452 | 0,6493 |
| Argent. . . . . | 0,2632 | 0,2660 | 0,2600 | 0,2655 | 0,3548 | 0,3507 |
| | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |

(1) *Or natif de Malpaso*, près de Mariquita (Amérique méridionale). Se trouve en grains aplatis d'un jaune foncé, dans des alluvions. Sa p. s. est de 14,706.

(2) *Or natif de Llano* (Amérique méridionale); appelé *colorado*. Se trouve en grains aplatis, rougeâtres, dans des alluvions porphyriques.

(3) *Or natif de la Baja*, près de Pampelona (Amé-

Digitized by Google

rique méridionale); en grains poreux, renfermant des parcelles de quarz et d'oxide de fer.

(4) *Or natif du Rio-Sucio*, près de Mariquita. Se trouve en grains irréguliers, d'un jaune foncé, dans des alluvions. Sa p. s. est de 14,690.

Ces quatre variétés paraissent constituer une espèce composée de 8$^{at}$ d'or et 1$^{at}$ d'argent.

(5) *Or natif de Ojas Anchas* (province d'Antioquia, Amérique méridionale). Se trouve en feuilles d'un jaune rougeâtre, dans des alluvions. Il contient 6$^{at}$ d'or pour 1$^{at}$ d'argent.

(6) *Or natif de la Trinidad*, près de Santa-Rosa de Osos (Amérique méridionale); de couleur foncée. On le trouve dans des alluvions. Il contient 5$^{at}$ d'or pour 1$^{at}$ d'argent.

(7) *Or natif de Guano*, près de Marmato (Amérique méridionale); d'un jaune de laiton.

(8) *Or natif de Otramina*, près de Titiribi (Amérique méridionale); en cristaux octaédriques d'un jaune pâle, empâtés dans une gangue d'oxide de fer.

(9) *Or natif de Titiribi* (province d'Antioquia). Se trouve dans des alluvions.

(10) *Or natif de Marmato* (province de Popayan, Amérique méridionale). Se trouve en cristaux cubiques et octaédriques d'un jaune pâle, dans un filon de pyrite qui traverse une syénite. Sa p. s. est de 12,666.

Les variétés (7) (8) (9) et (10) appartiennent à une espèce qui renferme 3$^{at}$ d'or pour 1$^{at}$ d'argent.

(11) *Or natif de Transylvanie*; en grains cubiques d'un jaune très pâle.

(12) *Or natif de Santa-Rosa de Osos* (province d'Antioquia); provenant d'une alluvion, d'un jaune pâle tirant sur le vert. Sa p. s. est de 14,149.

Ces deux variétés sont de même nature que l'or natif de Schlangenberg en Sibérie, dans lequel Klaproth a trouvé :

| | |
|---|---|
| Or..... | 0,64 |
| Argent.. | 0,36 |

et auquel on a donné le nom d'*électrum ;* nom par lequel les anciens désignaient tous les alliages d'or et d'argent. L'électrum est évidemment composé de 2$^{at}$ d'or et de 1$^{at}$ d'argent.

Le docteur Fortia a analysé une autre variété d'or natif de Schlangenberg, dans lequel il a trouvé :

| | |
|---|---|
| Or..... | 0,28 |
| Argent... | 0,72 |

Cette variété contient à peu près 1$^{at}$ d'or pour 4$^{at}$ d'argent.

Enfin si, comme on l'assure, l'or qu'on apporte à la monnaie de Bogota est à 22 karats, il contient :

0,92 d'or....
0,08 d'argent.

et constitue une espèce qui renferme 12$^{at}$ d'or pour 1$^{at}$ d'argent.

M. Boussingault a remarqué que les alliages d'or et d'argent natifs ont des p. s. très inférieures aux p. s. calculées par la moyenne de celle des deux métaux, et, ce qui est beaucoup plus remarquable, que ces p. s. augmentent beaucoup et se rapprochent des p. s. moyennes par la fusion. Ainsi pour les variétés bien compactes de Malpaso, de Marmato et de Santa-Rosa, on a les rapports suivans :

| | P. s. observées. | | P. s. calculées. |
|---|---|---|---|
| Malpaso..... | 14,706 | — | 18,223 |
| Marmato..... | 12,666 | — | 16,931 |
| Santa-Rosa... | 14,149 | — | 16,175 |

et l'alliage de Marmato acquiert une p. s. de 18,100 lorsqu'il a été fondu.

M. Thomson a trouvé dans une variété d'or natif dont la p. s. était de 14,457 :

| | | |
|---|---|---|
| Or..... | 0,7800 | 0,9928 |
| Cuivre... | 0,1180 | |
| Argent... | 0,0948 | |

M. Lampadius a analysé un or natif qui lui a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Or..... | 0,966 | 0,997 |
| Argent... | 0,020 | |
| Fer..... | 0,011 | |

Digitized by Google

M. G. Rose a soumis à l'analyse la plupart des variétés d'or natif de Sibérie et de Transylvanie. Voici ses principaux résultats :

| | Schaitaush. (1) | Boruschka. (2) | Bilimbujeush. (3) | Pawlowsk. (4) | Kuslinski. (5) | Ufaley. (6) | Kuschwa. (7) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,950 | 0,944 | 0,935 | 0,926 | 0,919 | 0,914 | 0,903 |
| Argent..... | 0,048 | 0,052 | 0,064 | 0,071 | 0,080 | 0,085 | 0,096 |
| Cuivre..... Fer et gangue..... | 0,002 | 0,004 | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,090 | 1,000 |

| | Nicolajewsk. (8) | Biserlk. (9) | Gozuschka. (10) | Bogolousk. (11) | Burburu. (12) | Boruschka. (13) | Verospatak. (14) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,894 | 0,887 | 0,873 | 0,865 | 0,851 | 0,839 | 0,613 |
| Argent..... | 0,106 | 0,113 | 0,123 | 0,132 | 0,147 | 0,161 | 0,387 |
| Cuivre..... Fer et gangue..... | ..... | ..... | 0,004 | 0,003 | 0,002 | ..... | ..... |
| | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

(1) *Or de Schaitaush*, fondu à la Monnaie de Katherinembourg.

(2) *Or du sable de Boruschka*. Sa p. s. est de 17,06.

(3) *Or de Bilimbujeush*, fondu à la Monnaie de Katherinembourg.

(4) *Or des sables de Perros Pawlowsk*, fondu à Katherinembourg.

(5) *Or de Kuslinski*, fondu à la Monnaie de Katherinembourg.

(6) *Or d'Ufaley*, fondu à la Monnaie de Katherinembourg.

(7) *Or de Kuschwa*, fondu à Katherinembourg.

(8) *Or des sables du Czarwo Nicolajewsk*, près de Minsk. Sa p. s. est de 17,48.

(9) *Or de Biserlk*, fondu à Katherinembourg.

(10) *Or de Gozuschka*, près de Nichné-Tagil.

(11) *Or des sables de Petrow Pawlowsk*, près de Bogoslousk. Sa p. s. est de 16,87.

(12) *Or de la mine de Saint-Burburu*, à Füses en Transylvanie; en feuillets minces dans du quarz provenant de petits filons qui traversent du porphyre très feldspathique et décomposé.

(13) *Or des sables de Boruschka*, près de Nichné-Tagil. Sa p. s. est de 17,06.

(14) *Or de Kerospatak* en Transylvanie, ayant un gisement semblable à celui de Füses.

M. G. Rose a trouvé dans l'or du sable de Schabrawski, près de Katherinembourg :

| | | |
|---|---|---|
| Or..... | 0,9896 | 0,9952 |
| Argent..... | 0,0016 | |
| Cuivre..... | 0,0035 | |
| Fer..... | 0,0005 | |

Ce savant conclut de toutes les analyses qui ont été faites, contrairement à l'opinion de M. Boussingault, que l'or et l'argent se trouvent combinés ensemble en toute sorte de proportions non définies; ce qui n'est pas surprenant, parce que ces deux métaux sont isomorphes.

2°. *Alliage d'or et de rhodium.* — M. André del Rio a observé parmi les minerais d'or qu'on apporte à la maison de départ de Mexico des alliages d'*or* et de *rhodium* ayant la couleur de l'or et contenant des proportions très variables de rhodium, dont la moyenne est de 0,34. Ces alliages se dissolvent bien dans l'eau régale.

3°. *Or graphique, tellurure argentifère.* — L'*or graphique* est d'un gris d'acier clair, tendre, aigre, à cassure inégale, à grains fins. Il cristallise en petits prismes rhomboïdaux de 106 à 107° qui dérivent d'une pyramide scalène. Sa p. s. est de 5,723. D'après Muller, sa p. s. calculée serait de 10,0. — Au chalumeau, sur le charbon, il se fond en une boule métallique d'un gris sombre; par le grillage cette boule donne une fumée blanche qui se dépose sur le charbon, et qui disparaît sous la flamme en répandant une lumière verte ou bleuâtre. Après le grillage il reste Caractères.



Digitized by Google

un bouton métallique malléable d'un jaune clair. Dans le tube ouvert l'or graphique répand une odeur piquante, et il se dépose dans le tube du tellure métallique près de la pièce d'essai, et de l'oxide blanc, fusible, à quelque distance. — Ce minéral est attaquable par l'acide nitrique.

Composition — Il contient, selon Klaproth :

| | | |
|---|---|---|
| Or..... | 0,30 | 1,000 |
| Argent.. | 0,10 | |
| Tellure.. | 0,60 | |

Sa formule est $Ag\,T^3 + 3Au\,T^6$. On le trouve à Offen-Banya en Transylvanie. Il est accompagné de carbonate de chaux, de quarz, de pyrite, de blende et de cuivre gris.

Caractères. 4°. *Tellurure feuilleté*, ou *tellurure plombo-argentifère*. — Ce minéral est d'un blanc d'argent passant au jaune de laiton, demi ductile, à cassure lamelleuse dans un sens et grenue dans un autre. On le trouve quelquefois en petits prismes rectangulaires à quatre faces, mais le plus souvent en lames minces. Sa p. s. est de 10,678. Il est attaquable

Composition par l'acide nitrique. — Klaproth y a trouvé :

| | | |
|---|---|---|
| Or..... | 0,2675 | 1,0000 |
| Argent .... | 0,0850 | |
| Plomb..... | 0,1950 | |
| Tellure..... | 0,4475 | |
| Soufre..... | 0,0050 | |

c'est un tellurure triple dont la formule paraît être $AgTe^3 + 3AuTe^3 + 2PbTe^2$. — On le trouve à Nagyag en Transylvanie.

Caractères. 5°. *Tellurure sulfo-plombifère, blatter-erz*; on lui donne aussi le nom de *tellure natif auro-plombifère*. — Il est d'un gris de plomb foncé s'approchant de la couleur noire du fer oligiste, très éclatant. Il cristallise en tables hexaèdres un peu allongées. Sa cassure est lamelleuse. Il est tendre, un peu tachant, légèrement flexible. Il se présente souvent en concrétions grenues. Sa p. s. est de 8,918. — Au chalumeau, sur le charbon, il donne une fumée qui produit un dépôt jaune, et il reste un grain d'or malléable. Dans le tube ouvert il répand l'odeur de l'acide sulfureux et du tellure. Le dépôt qui se forme dans le tube

Digitized by Google

est gris près de la pièce d'essai, et blanc à quelque distance : le premier est du tellurate de plomb à demi fusible, et le second de l'acide tellurique qui se fond très aisément. Le bouton d'essai reste entouré d'une masse oxidée d'un brun sombre. — Klaproth a trouvé dans ce minéral :

| | |
|---|---|
| Or..... | 0,090 |
| Argent... | 0,005 |
| Plomb... | 0,540 |
| Cuivre.... | 0,013 |
| Tellure... | 0,322 |
| Soufre.... | 0,030 |
| | 1,000 |

composition qui est à peu près représentée par la formule $AuT^3 + 4PbTe^2 + 2PbS^2$. — On trouve ce minéral à Nagyag. Il est accompagné de carbonate de manganèse rose, de quarz blanc, de fer sulfuré et de cuivre gris.

Dans ces derniers temps les marchands d'objets d'histoire naturelle ont importé du même lieu un minerai de tellure aurifère qui a absolument les mêmes caractères que le précédent, et qui est disséminé comme lui en lames entrecroisées dans du carbonate de manganèse rose, mais dont la composition est tout-à-fait différente, et qui constitue une espèce particulière. En effet il contient : Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Or..... | 0,067 | Tellure d'or..... | 0,197 |
| Tellure.... | 0,130 | Sulfure de plomb... | 0,729 |
| Plomb... | 0,631 | Sulfure d'antimoine.. | 0,062 |
| Antimoine | 0,045 | Sulfure de Cuivre... | 0,012 |
| Cuivre..... | 0,010 | | 1,000 |
| Soufre..... | 0,117 | | |
| | 1,000 | | |

il ne renferme donc pas de tellurure de plomb. Sa composition est exprimée par la formule $AuTe^3 + SbS^3 + 2PbS$. — Sa p. s. est de 6,84. — Ce minéral est facilement attaquable par l'acide nitrique : lorsque l'acide est faible et aidé seulement d'une douce chaleur, presque tout le plomb et tout le tellure se dissolvent, et l'or reste mélangé de quarz, d'oxide d'antimoine, de soufre et d'un peu de sulfate de Caractères.



Digitized by Google

plomb. Quand l'acide est concentré et bouillant il se forme une grande quantité de sulfate et de tellurate de plomb; et la liqueur contient le cuivre, une certaine quantité de tellure et un peu d'acide sulfurique. L'acide muriatique faible ne l'attaque pas; mais l'acide concentré et bouillant le décompose avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, et de telle sorte que, quand il ne se dissout plus rien, tout le tellurure d'or reste à l'état de pureté. Avec le flux noir il se forme du sulfure de tellure qui se combine avec le sulfure alcalin. Le nitre en petite quantité l'attaque en brûlant le soufre seulement : employé en excès il oxide tous les élémens, et laisse l'or pur disséminé dans une scorie d'oxide de plomb.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai.*

On doit distinguer parmi les matières aurifères, 1°. celles qui ne peuvent pas passer immédiatement à la coupellation : ce sont la plupart des minerais, quelques alliages, les cendres d'orfèvre, les débris d'ateliers, etc.; 2°. celles qui passent à la coupellation : ce sont quelques minerais, tels que les galènes, les tellurures, etc., et les alliages avec les métaux qu'on peut séparer de l'argent par cette opération; 3°. les alliages avec l'argent et avec le platine, dont on ne peut faire exactement l'essai que par *voie humide*.

#### ARTICLE PREMIER. — *Matières aurifères qui ne passent pas à la coupellation.*

*Méthode générale.* — On essaie ces matières absolument de la même manière que les matières argentifères analogues, par fusion après grillage ou sans grillage, ou par scorification. Comme elles sont presque toujours extrêmement pauvres, on fait l'essai sur 25$^{g}$ au lieu de 10$^{g}$ dont on se contente pour les matières argentifères. En général, quand elles contiennent de l'oxide de plomb on les fond avec du flux noir; quand elles ne contiennent que des substances oxidées, mais pas d'oxide de plomb, on les fond avec du flux noir et de la litharge; quand elles

Digitized by Google

se composent essentiellement de gangues pierreuses mêlées de substances oxidables, telles que des pyrites arsenicales ou cuivreuses, ce qui est le cas le plus fréquent, on les fond avec de la litharge seulement; enfin quand ce sont des substances oxidables presque pures, on les fond avec un mélange de litharge et de nitre, afin de n'avoir pas à coupeller une trop grande quantité de plomb. Il est essentiel que les mélanges soient amenés à l'état de fusion bien liquide, afin qu'il ne reste pas du tout de grenailles métalliques dans les scories; et comme la masse à fondre est souvent considérable, il est bon de la partager en deux ou trois portions, qu'on traite séparément dans des creusets assez petits pour qu'ils se trouvent aux trois quarts pleins seulement. Lorsque les matières à essayer renferment du soufre il est encore extrêmement important que l'opération soit faite de telle manière que toute cette substance se trouve brûlée, et surtout qu'il ne se forme pas de sulfures alcalins, parce que ces sulfures retiennent en combinaison une certaine quantité d'or qui ne peut pas leur être complètement enlevée par le plomb ni par aucun autre métal. L'exemple que nous allons citer fera voir combien pourrait être grande la perte occasionée par cette cause.

Minéraux tellurés.

Flux noir.

10g de *tellurure d'or sulfo-plombifère de Nagyag* parfaitement pur, et dans lequel on avait trouvé 0,067 d'or par *voie humide*, ont été fondus avec 30g de flux noir: on a eu un culot de plomb ductile, pesant 5g,20, et une scorie compacte d'un rouge de tartre brut; on a délayé cette scorie dans l'eau; la liqueur était légèrement jaune, et a donné par l'acide sulfurique un dépôt couleur de crocus, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Le résidu insoluble ayant été fondu avec 10g du même flux, on a eu un culot de plomb cassant, pesant 0g,9, et une nouvelle scorie semblable à la première; on a délayé cette scorie dans l'eau; on a laissé la liqueur exposée à l'air jusqu'à complète décoloration, et en traitant le résidu par l'eau régale, etc., on a reconnu qu'il renfermait une quantité d'or très notable. Les deux culots de plomb ont été coupellés; le premier a bien passé sans addition de plomb, quoiqu'il soit

Digitized by Google

resté sur la coupelle un rebord scoriforme de couleur orange produit par l'antimoine, et il a laissé un bouton d'or pesant 0g,40; le second contenait du tellure et n'a pu passer qu'à la faveur d'une assez grande addition de plomb; il a laissé 0g,15 d'or. Ainsi, au total, on n'a obtenu que 0g,55 d'or des 10g de minerai qui en contenaient 0,67; il y a donc eu perte de 0g,12, environ un cinquième.

Fer. — 10g du même minerai fondus avec 2g de limaille de fer ont donné un culot de plomb très cassant, pesant 5g,6, et ne passant que difficilement à la coupellation, et une scorie cristalline métalloïde d'un vert noirâtre foncé. Cette scorie a été fondue avec 150g de litharge; il en est résulté un culot de plomb, qui par coupellation a laissé 0g,07 d'or : les scories sulfureuses avaient donc retenu le

Litharge. onzième de l'or contenu dans le minerai. — A la rigueur on peut essayer le minerai en le fondant avec 8 p. et même avec 4 p. de litharge : les scories ne retiennent qu'une très petite quantité d'or; mais le culot de plomb est difficile à coupeller, parce qu'il contient beaucoup d'antimoine et de tellure, et il produit beaucoup de scories. Pour avoir un résultat bien exact il faut employer 20 p., et mieux encore 25 p. de litharge; alors le plomb ne contient pas la plus petite trace d'antimoine, et ne renferme qu'une très petite quantité de tellure, et les scories ne retiennent pas du tout d'or.

Il y a d'autres manières de faire l'essai du minerai de Nagyag, que nous allons faire connaître avec détail, parce qu'elles peuvent servir pour extraire l'or et le tellure de ce minerai avec économie.

Nitre. On chauffe la matière métallique, bien séparée de sa gangue par le lavage à l'augette, avec son poids de carbonate de soude et les 0,8 à 0,9 de nitre : il y a grand bouillonnement, mais sans déflagration ni boursouflement. Quand la fusion est complète on coule le tout dans une lingotière, on pile, et l'on se sert de la poudre au lieu de carbonate de soude dans une nouvelle opération, pour tempérer l'action du nitre sur le minerai, et en employant toujours 80 à 90 de nitre pour 100 de ce minerai. Quand on a traité toute la quantité sur laquelle on veut opérer on laisse

Digitized by Google

refroidir dans le creuset, après avoir donné pendant quelques instans un fort coup de feu, et l'on casse le creuset. On obtient un culot métallique dont le poids est de 0,12 à 0,15 de celui du minerai, et qui contient tout l'or combiné avec du plomb, de l'antimoine et un peu de tellure. Par-dessus ce culot se trouve de la litharge cristalline un peu brune, et enfin une scorie saline, opaque, d'un blanc tirant un peu sur le jaune-saumon frais. Cette scorie se compose de carbonates, de sulfates et de tellurates de potasse et de soude, d'une très petite quantité d'antimoniate alcalin, et elle est colorée par un peu de litharge disséminée. On la broie et on la délaie à grande eau : on filtre et l'on sépare ainsi l'oxide de plomb ; on sursature ensuite la liqueur d'acide sulfurique ; on la filtre de nouveau pour se débarrasser d'un petit résidu qui ne se dissout pas, et qui se compose d'antimoine, de silice et d'un peu de tellure ; enfin on précipite le tellure de la dissolution au moyen de lames de fer doux bien décapées, et on le lave avec un peu d'acide muriatique pour enlever les particules de fer ou d'oxide de fer dont il pourrait être mélangé : il est alors parfaitement pur. Quant à l'or, on peut l'extraire du culot métallique par *voie sèche*, en scorifiant celui-ci avec de la litharge ou même en le coupellant avec du plomb. Si l'on veut procéder par *voie humide*, on traite d'abord par l'acide nitrique pur, qui dissout le plomb et le tellure, et oxide l'antimoine ; puis, après avoir lavé exactement, on fait bouillir avec de l'acide muriatique concentré, on lave, et l'or reste parfaitement pur. Si pour attaquer le minerai on employait 1 p. de nitre au lieu de 0,8 à 0,9, l'or serait entièrement dégagé de ses combinaisons ; mais il ne formerait pas de culot unique et il resterait disséminé en grenailles dans la litharge : pour l'extraire sans perte il faudrait projeter du plomb sur la matière fondue dans le creuset, donner un coup de feu, et coupeller le culot qu'on obtiendrait. Si au contraire on n'ajoutait au minerai que 0,36 à 0,40 de nitre, le soufre seul serait brûlé, et l'on aurait un culot de tellurures d'or, de plomb et d'antimoine, pesant environ 0,80.

Digitized by Google

En traitant ce culot par l'acide nitrique pur on dissout tout le plomb et tout le tellure, et le résidu ne contient que l'or métallique et de l'oxide d'antimoine, qu'on sépare l'un de l'autre au moyen de l'acide muriatique.

Sel ammoniac. En chauffant le minerai de Nagyag dans un creuset avec 2 ½ p. de sel ammoniac, il se dégage de l'hydro-sulfate d'ammoniaque qui entraîne un peu de sulfure d'antimoine, et il reste un bouton de tellurure d'or parfaitement pur, du poids de 0,20, enveloppé d'une scorie grise qui est un chloro-sulfate de plomb et d'antimoine, d'autant moins sulfuré qu'on a employé plus de plombagine. — On peut encore séparer le tellurure d'or du minerai de Nagyag en le fondant avec 3 p. de chlorure de plomb, qui forme une scorie avec les sulfures; mais alors il est possible que le tellurure retienne une petite quantité d'antimoine. On réussirait probablement à avoir économiquement le tellurure pur en employant un mélange de 3 p. de chlorure de plomb et de 1 p. de sel ammoniac.

Chlorure de plomb.

Sulfures alcalins. *Pyrites aurifères.* — Les anciens docimasistes profitaient de la propriété qu'ont les sulfures alcalins de dissoudre le sulfure d'or, pour faire l'essai des pyrites aurifères; mais les procédés qui sont fondés sur cette propriété sont beaucoup moins exacts et moins commodes que ceux que nous avons indiqués. Schlutter mélangeait la pyrite aurifère avec 3 parties de potasse perlasse, et projetait le mélange par petites portions dans un creuset rouge, puis il faisait fondre rapidement. Il broyait la matière fondue, la délayait dans l'eau chaude et filtrait. L'or, selon lui, se trouve en totalité dans la liqueur. Pour le séparer de cette liqueur il la saturait d'acide acétique; le sulfure d'or se déposait mêlé d'une grande quantité de soufre, et il était facile d'avoir l'or pur en grillant ce dépôt sur une coupelle, et en y ajoutant un peu de plomb vers la fin, pour le réunir en culot et pour l'affiner. D'autres faisaient détoner ce dépôt avec du nitre dans un creuset ajoutaient de la grenaille de plomb, poussaient à fusion, et coupellaient ensuite le culot.

Acide nitrique. Sage traitait les *pyrites aurifères* par 12 p. d'acide

Digitized by Google

nitrique pur, recueillait le dépôt, dans lequel tout l'or devait se trouver, scorifiait ce dépôt avec du plomb, et coupellait ensuite.

M. Boussingault assure qu'on peut essayer les pyrites aurifères avec une grande exactitude en les grillant complètement, ce qui les change en oxide de fer très léger, et en soumettant la matière grillée à un lavage fait avec soin sur l'augette. L'or, qui n'est que disséminé à l'état métallique dans les pyrites, reste pur sur l'augette. Grillage et lavage.

*Or allié ou mélangé avec du fer, de l'étain, du zinc, du bronze ou du laiton.* — Ces alliages ou ces mélanges proviennent des objets de luxe dorés mis hors de service. Pour enlever l'or qui est appliqué à leur surface, de manière à ce qu'il soit mêlé de la moindre quantité possible du métal avec lequel l'objet est fabriqué, on gratte celui-ci avec une râpe ou avec une lime, ou bien on le traite par différens procédés chimiques qui enlèvent l'or en le dissolvant, ou qui le détachent en attaquant le métal auquel il était adhérent. On peut par exemple enduire l'objet doré avec du sel ammoniac humecté d'acide nitrique, et chauffer jusqu'à dessiccation; ou bien le frotter avec de l'huile et le saupoudrer avec un mélange de 2 p. de sel ammoniac et 1 p. de nitre, et faire chauffer. Après l'une ou l'autre de ces deux opérations l'or se détache par le choc ou par le simple frottement de la gratte-boësse.

Les différens mélanges d'or et de fer peuvent être essayés en les fondant avec de la litharge ou avec du nitre, en ajoutant du plomb après la fusion, pour rassembler toutes les parcelles de métal, ou bien en les soumettant à la scorification avec environ 16 p. de plomb et une certaine quantité de borax. Quand on suit ce dernier procédé il est indispensable de pousser l'opération assez loin pour qu'il ne reste dans le plomb ni étain ni zinc, parce que ces métaux feraient noyer la coupellation, et que le dernier pourrait en outre en se volatilisant rapidement occasioner des pertes par projection. Litharge. Nitre.

Pour séparer l'or du fer les anciens docimasistes pres- Soufre et potasse.

Digitized by Google

crivaient des méthodes très diversifiées. Les uns fondaient avec du soufre et avec 3 p. de potasse; ils lavaient dans l'eau, qui dissolvait le sulfure d'or, précipitaient ce sulfure par un acide, et en séparaient l'or par les moyens que nous avons indiqués. — D'autres fondaient avec 1 p. de cuivre et 2 p. de soufre, puis grillaient le sulfure ou le traitaient par l'acide nitrique, et faisaient fondre la matière oxidée avec de la litharge et du flux noir, etc. Le cuivre ayant une très grande affinité pour l'or, est effectivement un des agens les plus énergiques qu'on puisse employer pour séparer ce métal de ses combinaisons par *voie sèche*. D'autres enfin employaient la *voie humide*, dissolvaient dans l'eau régale, et précipitaient l'or par le protosulfate de fer.

Soufre et cuivre.

Voie humide.

Sulfure d'antimoine.

On peut encore séparer l'or du fer, de l'étain, du zinc, etc., par le moyen du sulfure d'antimoine. Ce procédé serait peu propre à être appliqué aux essais; mais il est employé par les orfèvres pour amener l'or à un très haut titre en lui enlevant les dernières traces des divers métaux, même l'argent qu'il peut encore retenir après la coupellation et après le départ. Voici comment s'exécute cette opération. On chauffe l'or dans un creuset, et lorsqu'il est fondu l'on projette dessus du sulfure d'antimoine bien pur dans la proportion de 2 à 4 p., selon l'abondance plus ou moins grande des métaux étrangers. On chauffe médiocrement pour éviter le boursouflement, et en ayant soin qu'il ne tombe pas de charbon dans la matière métallique en fusion; car alors il se manifesterait aussitôt un vif bouillonnement qui pourrait faire monter la matière par-dessus les bords du creuset. Pour éviter toute chance de perte il convient que celui-ci soit de grandeur telle qu'il ne soit rempli qu'aux deux tiers tout au plus quand le mélange d'or et de sulfure d'antimoine est en pleine fusion. Tous les métaux étrangers, même l'argent, passent à l'état de sulfure, et l'antimoine que le soufre a abandonné reste allié avec l'or. On coule le mélange fondu dans une lingotière conique en fer, on sépare les sulfures de l'antimoniure d'or, et

Digitized by Google

l'on refond celui-ci avec une nouvelle dose de sulfure d'antimoine, et cela autant de fois qu'on le juge nécessaire pour achever la purification. Quand la proportion des métaux étrangers combinés ou mêlés avec l'or est considérable on ajoute souvent du soufre au sulfure d'antimoine dans le premier traitement.

*Or* et *antimoine*. — Il faut ensuite séparer l'*antimoine* de l'*or*. On emploie pour cela deux moyens : on traite l'alliage par le nitre ou bien on le tient en fusion sous le vent d'un soufflet pendant un temps suffisant pour le purifier. — Quand on se sert du nitre, on met l'alliage dans un creuset avec 3 p. de ce sel; on recouvre le creuset avec un autre creuset renversé dont le fond est percé d'un trou qu'on peut boucher à volonté avec un tampon d'argile, et l'on chauffe graduellement et en appliquant d'abord la chaleur à la partie supérieure, afin d'éviter le boursouflement, puis vers la fin on donne un coup de feu un peu vif. L'opération marche bien quand on entend dans le creuset un sifflement faible et régulier. Tant qu'il reste du nitre non décomposé, un charbon allumé qu'on approche de l'ouverture du creuset percé brûle vivement. Lorsque ce phénomène cesse de se produire on peut donner le coup de feu sans crainte de faire des pertes par projection. Nitre.

Pour enlever l'antimoine à l'or par le simple grillage on fait fondre l'alliage dans un creuset, et lorsqu'il est bien chaud on dirige dessus le vent d'un soufflet à buse courbe, pour oxider et vaporiser l'antimoine, mais en soufflant avec ménagement dans le commencement, parce que l'antimoine se volatilisant en grande quantité, pourrait entraîner un peu d'or. (A cette occasion, Macquer, qui a décrit cette opération, fait remarquer qu'un courant d'air continuellement entretenu favorise et augmente beaucoup la vaporisation des corps.) On souffle tant qu'il se produit de la fumée. Lorsque l'or approche du terme de sa purification, il semble se figer, et se recouvre d'une espèce de peau; on augmente alors la chaleur et l'on bouche le creuset, puis on le débouche, et l'on souffle pendant quelques instans. Enfin on donne un fort coup de feu pour va- Grillage.

Digitized by Google

Purification. poriser les dernières portions d'antimoine. — Souvent pour avoir l'or au plus haut titre possible, on le refond avec le cinquième ou le quart de son poids de nitre. Quand il est parfaitement pur sa surface est brillante et absolument sans nuages.

S'il ne s'agissait que de faire l'essai d'un alliage d'or et d'antimoine, on emploierait la fusion avec de la litharge ou avec du nitre, ou la scorification, ou même la coupellation directe, sans addition ou avec addition de plomb.

Galène. La galène pure ou mêlée avec du soufre pourrait servir, comme le sulfure d'antimoine, à séparer tous les métaux alliés à l'or; celui-ci resterait seul allié au plomb, qu'on lui enleverait par la coupellation; mais l'or obtenu par ce moyen retiendrait l'argent, et il ne serait pas aussi pur que celui qu'on traite par le sulfure d'antimoine.

Peroxide de manganèse. Selon M. Andrew Thomson, on peut séparer tous les métaux des alliages d'or, excepté l'argent, en traitant ces alliages par le *peroxide de manganèse*. On pulvérise l'alliage, ou on le réduit, au laminoir, en feuilles très minces qu'on roule ensuite en spirale, lorsqu'il est malléable. On le mêle avec du peroxide de manganèse, et l'on chauffe pendant un quart d'heure à la température de la fusion de l'or; on mélange ensuite le tout avec 3 p. de verre pilé, et l'on pousse à fusion : l'or se réduit en culot, et les métaux étrangers amenés à l'état d'oxide restent dissous dans la scorie. L'argent, si l'alliage en contient, se trouve pour la plus grande partie avec l'or; mais il y en a une portion, souvent même assez considérable, qui passe à l'état d'oxide, et qui reste dans la scorie. On simplifie l'opération et on la rend plus facile en mêlant immédiatement avec l'oxide de manganèse du verre pilé et un peu de litharge, et en ne faisant qu'une seule fusion.

*Amalgamation.* — Tout ce que nous avons dit de l'*amalgamation* des minerais d'argent s'applique aux minerais d'or. Ce procédé peut être employé avec avantage pour recueillir de l'or natif disséminé dans une très

Digitized by Google

grande quantité de matières terreuses ou autres, sur lesquelles le mercure n'agit pas.

Dans le val d'Anzasca (royaume d'Italie), principalement à Macugnaga et à Vinzone, on exploite une multitude de petits filons de pyrites aurifères qui traversent le gneiss. La richesse de ces pyrites varie de 0,00001 à 0,00050. On les traite dans de petites usines qui sont au nombre de plus de deux cents. Après qu'on a trié ces pyrites on les broie sous des meules horizontales, de manière à les réduire en grains de la grosseur d'un pois, puis on les amalgame sans les griller, en les tournant pendant vingt-quatre heures dans des moulins avec du mercure et avec de l'eau, et l'on distille ensuite l'amalgame dans des cornues de fer. On évalue la perte du mercure au quart de la quantité qu'on en emploie. Pyrites.

ARTICLE II. — *Matières aurifères qui peuvent être immédiatement soumises à la coupellation.*

Ces matières sont, 1°. tous les minerais analogues aux minerais d'argent qu'on peut coupeller immédiatement, et, 2°. les alliages avec le plomb, l'antimoine, le mercure et le cuivre.

Nous n'avons rien à ajouter, relativement aux minerais, à ce qui a été dit à l'article ARGENT (p. 537), et nous n'aurons que peu d'observations à faire en ce qui concerne les alliages.

*Or* et *Plomb*. — La coupellation des alliages d'*or* et de *plomb* se fait comme celle des alliages d'argent et de plomb. Elle présente même moins de difficultés et exige moins de précautions, parce que l'or n'est pas volatil et parce qu'il a beaucoup moins de tendance que l'argent à pénétrer dans les pores des coupelles. D'ailleurs les boutons de retour ne sont jamais sujets à *rocher*. Ces coupellations se font en général à une température plus élevée que celles de l'argent, et l'on ne doit pas craindre de donner un coup de feu un peu fort au moment de l'*éclair;* l'or n'en est que plus pur. Coupellation.

*Or* et *cuivre*. — Les alliages d'*or* et de *cuivre* se cou- Proportion de plomb.

Digitized by Google

pellent comme les alliages d'or et d'argent; mais comme le cuivre a une très grande affinité pour l'or, il faut une beaucoup plus grande proportion de plomb pour déterminer son oxidation quand il est combiné à l'or, que quand il est uni avec l'argent. Cette proportion varie selon le titre et la température. On admet que pour un même titre il faut, dans des circonstances semblables, deux fois autant de plomb pour coupeller l'or que pour coupeller l'argent. Ainsi l'on doit en employer 14 p. au moins dans les fourneaux ordinaires, pour faire l'essai de l'or monnayé qui renferme 0,100 de cuivre. Il n'y a pas d'ailleurs d'inconvénient à en employer un peu plus, parce que cela n'augmente pas les pertes sur l'or. Quelle que grande d'ailleurs que soit la proportion de plomb qu'on ajoute à l'or cuivreux pour le coupeller, le bouton de retour retient toujours une très petite quantité de cuivre qu'une nouvelle coupellation ne pourrait pas lui enlever, et qui occasione ce qu'on appelle la *surcharge*. Cette surcharge étant très peu considérable, on la néglige dans l'essai des minerais; mais il faut nécessairement y avoir égard dans l'essai des alliages. Or, on a reconnu que la présence de l'argent facilite beaucoup la séparation du cuivre de l'or; et comme d'ailleurs il est rare qu'un alliage d'or cuivreux ne renferme pas en même temps un peu d'argent qu'il faut doser, et que cela ne peut se faire qu'en introduisant dans l'alliage une quantité de ce métal, telle qu'il s'y trouve environ dans la proportion de 3 p. pour 1 p. d'or, lorsqu'on a à faire l'essai d'un alliage d'or et de cuivre on y ajoute une quantité d'argent suffisante pour remplir cette condition, d'après le titre présumé, ou déterminé approximativement par un essai préliminaire, et on le coupelle avec du plomb.

Traitement en grand.

En grand on ne pourrait pas extraire l'or d'un alliage de cuivre très pauvre, parce que cela occasionerait une trop grande consommation de plomb par rapport à la quantité d'or qu'on obtiendrait. On commence par en séparer la plus grande partie du cuivre à l'aide du soufre, des pyrites de fer ou de la galène, et l'on coupelle

Digitized by Google

l'alliage enrichi; si les mattes retiennent de l'or on leur fait subir un grillage, on les fond, et l'on en retire par ce moyen du cuivre noir aurifère et des mattes appauvries.

On se contente souvent dans le commerce de déterminer approximativement le titre des alliages d'or et de cuivre par l'épreuve à la *pierre de touche*. Voici comment on opère. On fait sur une pierre de touche une trace de $4^{millim}$ de longueur et de $3^{millim}$ de largeur avec l'alliage; puis on mouille cette trace avec une barbe de plume trempée dans une liqueur acide composée comme il sera dit plus bas. Cet acide dissout le cuivre; on en examine l'effet; puis on essuie légèrement pour enlever la liqueur, et l'on examine de nouveau ce qui reste de la trace métallique. Quand on a de l'habitude on aperçoit très approximativement le titre de l'alliage d'après la teinte verte plus ou moins foncée que prend la liqueur acide, et d'après l'épaisseur de la trace d'or pur qui reste sur la pierre. Quand on n'a pas acquis l'habitude suffisante on fait des épreuves comparatives avec différens alliages connus, moulés en forme de fortes aiguilles et qu'on nomme *toucheaux*, et l'on voit avec lequel de ces toucheaux l'alliage est identique. Pierre de touche.

La liqueur acide dont on fait usage pour attaquer la trace métallique se compose de 98 p. d'acide nitrique pur d'une densité de 1,340, de 2 p. d'acide muriatique pur d'une densité de 1,173, et de 25 p. d'eau distillée. La composition de cette liqueur a été déterminée par tâtonnement, de telle sorte qu'à la température de 10 à 12°, à laquelle on devrait rigoureusement opérer, elle soit sans action sur les alliages au titre de 0,750 et au-dessus, parce que ce titre est le plus bas des alliages qu'il est permis légalement d'employer dans la bijouterie. Les alliages à un titre inférieur sont attaqués par la liqueur acide; ils brunissent, et la liqueur devient verte; et quand on a enlevé cette liqueur il reste sur la pierre une trace métallique d'autant moins apparente que l'alliage contenait plus de cuivre. Si l'on opérait à une tem- Liqueur acide.

Digitized by Google

pérature inférieure à 10° l'acide n'attaquerait pas tous les alliages à un titre plus bas que 0,750, et au contraire si la température était plus élevée l'acide attaquerait l'alliage à 0,750 et un peu au-dessus. Quand on fait des épreuves dans des circonstances non déterminées on commence par s'assurer de l'effet de l'acide sur les traces de toucheaux connus.

*Or, argent, platine* et *cuivre*. — La présence du *platine* dans un alliage rend très difficile la séparation des métaux oxidables et particulièrement du cuivre, par coupellation; il paraît même qu'il serait presque impossible d'y parvenir si l'alliage ne contenait avec le cuivre que de l'or et du platine. Il est nécessaire qu'il s'y trouve en même temps de l'argent. Lorsque ce métal manque on en ajoute une quantité qui doit équivaloir au double environ de celle de l'or et du platine réunis, et l'on coupelle à la plus forte chaleur qu'on puisse obtenir dans une bonne moufle, avec une proportion convenable de plomb. Cette proportion varie beaucoup, selon la composition de l'alliage et la température à laquelle on opère. L'expérience a fait voir qu'on sépare plus complètement le cuivre, et qu'on perd moins d'argent en coupellant à une forte chaleur avec la plus petite quantité possible de plomb, qu'en employant beaucoup de plomb et opérant à une chaleur moins forte. M. Chaudet a fait des essais pour déterminer la proportion de plomb qu'exige la coupellation des trois alliages suivans :

| | 1°. | | 2°. | | 3°. |
|---|---|---|---|---|---|
| Or..... | 0,100 | — | 0,020 | — | 0,005 |
| Platine. | 0,100 | — | 0,200 | — | 0,300 |
| Argent. | 0,250 | — | 0,580 | — | 0,595 |
| Cuivre.. | 0,550 | — | 0,200 | — | 0,100 |

et il a reconnu, pour le premier, qu'en employant 20 p. de plomb à la chaleur de 12° p. la séparation du cuivre est à peu près complète; qu'à la chaleur de 21° p. il y a perte d'argent, et que pour que l'essai soit rigoureux il faut coupeller à cette dernière température avec

Digitized by Google

14 p. de plomb seulement; — pour le second, qu'il faut 8 p. de plomb à la chaleur de 21° p.; — et pour le troisième, qu'il faut 30 p. de plomb à la plus haute température de la moufle; mais qu'il est presque impossible d'en séparer tout le cuivre, et qu'on n'obtient aucun avantage en augmentant la proportion du plomb. Quand on tient à enlever jusqu'aux dernières traces du cuivre il faut coupeller de nouveau le bouton de retour avec une petite quantité de plomb; mais alors on perd presque toujours un peu d'argent. Dans tous les cas, pour qu'il ne reste pas de plomb il est nécessaire de laisser le bouton de retour pendant quelques instans sous la moufle après que la coupellation est terminée.

Les alliages d'or et d'argent qui contiennent du platine présentent à la coupellation et au départ des caractères particuliers qui décèlent la présence de ce métal. Si l'on ne chauffe pas très fortement, l'essai ne passe pas et le bouton de retour s'aplatit; cet effet est déjà sensible quand le platine est à l'or dans le rapport de 2 à 100. Dans le même cas la dissolution nitrique provenant du départ est colorée en jaune-paille, parce qu'elle contient du platine. Au moment où l'essai d'un alliage contenant du platine se termine, le mouvement est plus lent, les bandes colorées sont moins nombreuses, plus obscures, et subsistent moins long-temps que lorsqu'il n'y a pas de platine; le bouton ne se découvre pas, et sa surface ne devient pas brillante comme celle des alliages d'or et d'argent; mais elle reste matte et terne. Quand l'essai a bien passé l'on remarque que les bords du bouton sont plus épais et moins arrondis que ceux des essais ordinaires, et que sa surface est d'un blanc plus mat et tirant un peu sur le jaune; enfin sa surface est en totalité ou en partie cristalline. Ces effets sont sensibles, même quand l'or ne renferme que 0,01 de platine. Lorsque l'alliage contient plus de 10 p. de platine sur 90 d'or le cornet recuit provenant du départ est d'un jaune pâle ou couleur d'argent terni.



Digitized by Google

ARTICLE III. — *Or allié avec l'argent ou avec le platine.*

*Or* et *argent.* — Séparer l'*argent* de l'*or* est ce qu'on appelle *faire le départ.* On ne peut faire le départ d'une manière analytique qu'en opérant par *voie humide.* En grand on l'exécute quelquefois par *voie sèche*, selon différens modes que nous indiquerons.

On fait le départ non-seulement pour séparer l'argent de l'or, mais encore pour en séparer d'autres métaux, tel que le cuivre, que la coupellation ne peut pas enlever complètement. Le départ par *voie humide* s'opère au moyen de l'acide nitrique, de l'eau régale ou de l'acide sulfurique.

Lorsque l'alliage d'or et d'argent a été réduit au laminoir en feuilles très minces il suffit qu'il renferme 2 ½ p. d'argent sur 1 p. d'or pour que le départ puisse s'opérer complètement par l'acide nitrique. A plus forte raison la séparation a-t-elle lieu quand l'argent se trouve dans l'alliage en plus grande proportion; mais lorsque cette proportion dépasse 3 p. sur 1 p. d'or on obtient celui-ci en poudre ou en feuilles si minces que l'on court risque d'en perdre une partie dans les manipulations et même par l'acte seul de l'ébullition de la liqueur acide. C'est pourquoi toutes les fois qu'on a besoin d'une exactitude très rigoureuse on amène toujours l'alliage à contenir à très peu près 3 p. d'argent sur 1 p. d'or; proportion qu'une longue expérience a démontrée être la meilleure. Si l'alliage contenait moins de 2 ½ p. d'argent sur 1 p. d'or l'argent ne se dissoudrait pas en totalité, parce qu'il y en aurait une partie qui serait tellement enveloppée d'or, qu'elle serait préservée de l'action de l'acide le plus concentré.

Inquartation. L'opération par laquelle on amène l'alliage à ce titre se nomme *quartation* ou *inquartation.* Elle consiste à fondre cet alliage dans une coupelle avec 2 p. de plomb et avec la quantité d'argent fin ou d'or fin nécessaire pour lui donner la composition voulue. On évalue cette quantité d'après la détermination approximative du titre de l'alliage, qu'on doit

Digitized by Google

commencer par faire soit à l'aide d'un essai analytique, soit au moyen de la pierre de touche. Pour faire les épreuves à la pierre de touche on a des *toucheaux* à différens titres bien déterminés ; et lorsqu'on a un alliage à essayer on le frotte sur la pierre de touche et l'on cherche quel est le toucheau qui laisse une trace de même couleur. Si l'on n'employait pas l'alliage en totalité l'essai ne serait pas exact, parce que l'or et l'argent ne s'y trouvent presque jamais répartis d'une manière uniforme, à moins toutefois qu'on ne le coule dans une lingotière froide.

On aplatit sur l'enclume le bouton inquarté et coupellé ; on le fait recuire au rouge pour l'adoucir, on le lamine de manière à lui donner une certaine épaisseur, on le recuit de nouveau et on le roule en cornet ou en spirale autour d'un tuyau de plume. Il est nécessaire que l'alliage soit amené à une épaisseur convenable, d'une part, pour que tout l'argent puisse se dissoudre complètement, et, d'un autre côté, pour que la lame d'or fin reste entière après l'action de l'acide. Voici ce que l'expérience a appris à cet égard. La quantité de matière sur laquelle on opère, ou la *prise d'essai*, était autrefois de 12 grains, et l'on réduisait l'alliage résultant de ces 12 grains et de l'argent d'inquartation en une lame de 18 à 20 lignes de longueur sur 4 à 5 lignes de largeur. Actuellement la prise d'essai est de 5 décigr., et l'on donne à la feuille inquartée 8 cent. de longueur : ces feuilles ne doivent pas avoir plus d'un tiers de millimètre d'épaisseur. Opération.

On met le cornet d'essai dans un matras de verre de la contenance d'environ 3 onces d'eau, on verse dessus de l'acide nitrique pur à différentes reprises ; on fait chauffer ; et lorsque tout l'argent est dissous, on lave avec de l'eau par décantation, puis on renverse le matras dans un petit creuset pour y faire tomber le cornet, et l'on en fait sortir l'eau. Dans cet état le cornet est très fragile et d'un rouge de protoxide mat ; on le fait recuire sous une moufle en le chauffant graduellement sans le fondre : il prend par là beaucoup de retrait, il acquiert l'éclat métallique, et assez de solidité pour qu'on puisse le peser sans craindre de le briser.



Digitized by Google

On apprécie son poids à la balance d'essai, à un demi-milligramme près.

A la Monnaie de Paris les fourneaux et les différens objets dont on a besoin pour faire le départ sont disposés comme on le voit dans les fig. 1, 2, 3 et 4, pl. 13. M. Gay-Lussac chauffe les matras en les plaçant sur une grille, de la manière qui est représentée dans la fig. 5.

Il y a plusieurs manières d'employer l'acide nitrique. Autrefois on versait sur le cornet inquarté 2 ½ onces (trente-cinq fois le poids de l'alliage) d'acide nitrique à 20°; on faisait bouillir doucement pendant 15 à 20 minutes, on décantait la liqueur et on la remplaçait par 1 ½ once (vingt-quatre fois le poids de l'alliage) d'acide à 30 ou 32°; on faisait bouillir pendant 12 minutes, on décantait et on lavait, etc. Vauquelin prescrit dans son *Manuel de l'essayeur* (et c'est la méthode légale), de verser sur le cornet inquarté (la prise d'essai étant de 0g,5) 36 à 50g d'acide nitrique à 22° (ce qui doit remplir le matras à moitié ou aux deux tiers), de faire bouillir doucement pendant 20 ou 22 minutes au plus, de décanter, de remplacer la liqueur par 30 ou 50g d'acide à 32°, et de faire bouillir pendant 8 à 10 minutes. On opère toujours le départ en deux fois, parce que si l'on employait de suite de l'acide très fort l'action serait trop vive, le cornet pourrait être brisé ou entraîné hors du matras, et que, d'un autre côté, l'acide à 22° ne peut pas dissoudre les dernières portions d'argent, qui sont très difficiles à séparer de l'or. Le second traitement par l'acide nitrique se nomme la *reprise*, et l'on appelle *cornet de retour* l'or purifié et recuit.

Surcharge. On remarque qu'en suivant cette méthode le cornet de retour retient toujours une petite quantité d'argent; en sorte que l'or fin qu'on soumet à l'inquartation et au départ pèse toujours plus après qu'avant l'opération. On appelle *surcharge* l'augmentation de poids qu'il éprouve; cette surcharge est ordinairement de 0,001 à 0,002. M. Chaudet a trouvé moyen de l'éviter. Pour cela il verse sur le cornet inquarté de l'acide nitrique à 22°, qu'il fait chauffer pendant 3 ou 4 minutes seulement; il remplace cet acide

Digitized by Google

par de l'acide à 32° qu'il fait bouillir pendant 10 minutes; il décante et il fait une seconde *reprise* avec de l'acide à 32°, qu'il tient en ébullition pendant 8 à 10 minutes. L'essai n'exige ainsi que 20 à 23°, et, selon M. Chaudet, il donne de l'or absolument pur.

On fait aussi le départ par l'acide nitrique en grand; mais alors on introduit dans l'alliage 4 p. d'argent au lieu de 3 p. pour 1 p. d'or. Il paraît, d'après M. Chaudet, qu'en procédant comme il le prescrit on pourrait en extraire tout l'argent au moyen d'une seule reprise, par l'acide à 32°; mais quand l'alliage est à un haut titre deux reprises sont nécessaires.

Dans les essais de minerais aurifères le bouton qui provient de la coupellation contient ordinairement de l'argent. Lorsque la proportion de ce métal dépasse celle de l'inquartation on aplatit le bouton entre deux papiers fins, et on le traite par l'acide nitrique pur. L'or reste sous forme d'une poudre d'un jaune-brun; on le pèse immédiatement, ou bien on le fait fondre à la coupelle en l'enveloppant d'une feuille de plomb. Quand la quantité en est extrêmement petite et impondérable on s'assure du moins de sa présence; pour cela on traite le résidu que laisse l'acide nitrique par l'eau régale : s'il y a de l'or il se dissout et donne une liqueur jaune dans laquelle une goutte de dissolution de chlorure d'étain ou un grain de ce chlorure cristallisé suffit pour former un dépôt de poupre de Cassius de couleur violacée : ce caractère fait reconnaître la présence des plus petites traces d'or. Quand l'or domine dans le bouton il faut le refondre avec trois fois au moins son poids d'argent, ou recommencer l'essai avec addition de cette proportion d'argent. Minerais argentifères et aurifères

On peut, selon M. Gay-Lussac, faire l'essai des alliages d'or, d'argent et de cuivre, avec une grande exactitude au moyen de la dissolution titrée de sel marin (p. 359). Quand l'alliage contient au moins cinq à six fois plus d'argent et de cuivre que d'or on prend un poids connu d'alliage contenant approximativement 1g d'argent; on le fait dissoudre dans un matras de la contenance d'environ 200g d'eau avec Sel marin.

Digitized by Google

30g d'acide nitrique à 32°, et l'on fait bouillir pendant 10 minutes. On termine l'essai comme d'ordinaire; mais pour avoir l'or et le séparer du chlorure d'argent on sursature la dissolution d'ammoniaque, qui dissout le chlorure; on lave le résidu avec de l'eau ammoniacale deux fois de suite, puis on le fait passer dans un creuset pour le recuire. Si l'or était allié à l'argent et au cuivre dans un plus grand rapport que celui de 1 à 6, on ajouterait une quantité connue d'argent fin qu'on retrancherait après l'essai. Pour éviter toute perte on tapisse le fond d'un creuset avec du papier, on met l'alliage par-dessus, et l'on recouvre ce dernier de borax fondu.

Eau régale. Lorsque l'or domine dans un alliage et qu'on a des raisons pour ne pas y ajouter de l'argent on peut faire le départ par l'eau régale : dans ce cas tout l'or se dissout, et tout l'argent est transformé en chlorure; on lave ce chlorure, on le dessèche fortement et on le pèse. Quant à l'or on le précipite par le protosulfate de fer, on le lave avec un peu d'acide muriatique pur, on le recuit fortement avant de le peser, ou même on le recuit en bouton en le passant à la coupelle avec un peu de plomb. Si l'on traitait par ce procédé un alliage qui contînt beaucoup d'argent il pourrait arriver que l'abondance du chlorure d'argent empêchât la dissolution complète de l'or : dans ce cas il faudrait avoir l'attention de réduire l'alliage en lame excessivement mince, dissoudre le chlorure d'argent dans l'ammoniaque, et traiter de nouveau le résidu par l'eau régale. On suit rarement ce procédé en grand, parce que la précipitation de l'or par le sulfate de fer est longue et embarrassante.

Méthode de M. Rose. M. G. Rose fait fondre l'alliage avec du plomb sur la lampe à alcool, dans un creuset de porcelaine. Il traite par l'acide nitrique pour dissoudre l'argent et le plomb, et il précipite l'argent par une dissolution de chlorure de plomb. Enfin il dissout le résidu aurifère par l'eau régale, et il précipite l'or par le protochlorure de fer.

Acide sulfurique. Le départ par l'acide sulfurique concentré était déjà pratiqué par quelques essayeurs du temps de Schlutter. Il a l'avantage de donner de l'or pur sans surcharge; mais il

Digitized by Google

est difficile à exécuter, et il exige de grandes précautions à cause de la haute température qui est nécessaire pour mettre l'acide sulfurique concentré en ébullition, et à cause des soubresauts qui en résultent. Il est d'ailleurs nécessaire d'employer un assez grand excès d'acide pour tenir en dissolution le sulfate d'argent qui se forme, et qui, comme on sait, est très peu soluble dans l'eau. L'alliage doit d'ailleurs être inquarté comme pour le traitement pour l'acide nitrique. On se sert rarement de ce procédé comme moyen d'essai; mais au contraire on l'emploie presque exclusivement en grand pour extraire l'or de l'argent, surtout en France, où l'acide sulfurique est à bas prix, tandis que l'acide nitrique est fort cher. Voici comment on procède. — Si l'alliage contient des métaux oxidables, tels que du plomb, de l'étain, et en proportion un peu grande, on commence par séparer ces métaux au moyen de la coupellation. Si la proportion de ces métaux est très petite, leur séparation s'exécute en même temps que celle du cuivre en excès, par l'opération de la *poussée*, avec du nitre. Une longue pratique a fait connaître que l'alliage le plus avantageux à traiter en grand est celui qui contient : Opération.

| | |
|---|---|
| Argent.. | 0,725 |
| Or..... | 0,200 |
| Cuivre.. | 0,075 |

Il ne doit jamais contenir plus d'or, parce qu'alors tout l'argent ne serait pas attaqué, et il ne doit pas non plus contenir plus de cuivre, sans quoi le sulfate de ce métal qui se formerait, et qui est insoluble dans l'acide sulfurique concentré, empâterait l'alliage et le garantirait de l'action de l'acide, et en outre il en résulterait des soubresauts qui pourraient déterminer la rupture des vases. On granule l'alliage purifié par la poussée, on en introduit 12 à 15$^{k}$ dans une cornue de platine, et l'on verse dessus trois fois son poids d'acide sulfurique concentré à 65 ou 66°; on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition. Au bout de 3 à 4 heures on ôte le feu, et après 1 heure de refroidissement on décante la liqueur qui tient l'argent et le cuivre en dissolution; on lave le résidu d'or;

Digitized by Google

et comme il n'est pas encore parfaitement pur, on le traite une seconde fois par l'acide sulfurique, et une troisième et dernière fois par le même acide auquel on ajoute un peu d'acide nitrique. — Il y a ordinairement dans un atelier plusieurs alambics rangés sur une même ligne. Un seul foyer suffit pour en chauffer trois : les fumées se rendent dans une même cheminée. Par-dessus chaque alambic on adapte un chapiteau dont le bec est introduit dans un tuyau qui communique à un canal garni de plomb, dont la sole est couverte d'eau, et qui aboutit aux cheminées des fourneaux dans lesquels on exécute la poussée : au moyen de cette disposition on n'est pas incommodé par le gaz sulfureux et par les vapeurs de l'acide sulfurique.

On laisse les dissolutions de sulfate d'argent s'éclaircir ; on recueille le dépôt boueux qui s'y forme et qui contient de l'or ; on étend ces dissolutions avec de l'eau jusqu'à ce qu'elles marquent au plus 25° à l'aréomètre, et l'on y introduit des morceaux de cuivre pour en précipiter l'argent. On a reconnu que la précipitation de ce métal ne se fait que lentement dans les liqueurs très concentrées, et même que les dissolutions de sulfate de cuivre qui marquent plus de 25° exercent une action oxidante sensible sur l'argent.

On rapproche les dissolutions de sulfate de cuivre dans des chaudières de plomb et on les fait cristalliser, puis on purifie le sel par une nouvelle cristallisation. Les eaux-mères acides sont rapprochées jusqu'à 55° ; il s'en sépare un peu de sulfate de cuivre anhydre, et il n'y reste presque rien en dissolution : on s'en sert comme d'acide sulfurique pour traiter les alliages.

Les chaudières de plomb dans lesquelles on précipite l'argent se recouvrent d'un dépôt de ce métal qu'on détache de temps en temps. On le lave, on le dessèche, on le fond avec 3 à 4 p. 100 de nitre, et il produit de l'argent très fin.

On peut extraire par le procédé que nous venons de décrire un millième d'or de l'argent et même un peu moins. Quand l'alliage contient un millième, les affineurs ont le cuivre

Digitized by Google

et l'or, et rendent l'argent fin. Au-dessus de ce titre les affineurs rendent aux négocians l'or et l'argent séparés, et prennent pour frais de départ $4^{fr},50$ à $5^{fr}$ par kilogramme.

Dans le but d'économiser sur la consommation de l'acide sulfurique, M. Lebel, propriétaire de l'usine de Belleville, a imaginé de griller au four à réverbère l'alliage réduit en grosses grenailles et concassé en morceaux de la grosseur d'une noix, et de le traiter ensuite dans des chaudières de plomb par l'acide sulfurique faible. Ce procédé a été pratiqué pendant trois ans à Freyberg pour séparer le cuivre contenu dans l'argent provenant de l'amalgamation; il a bien réussi, et l'on a pu parvenir par trois grillages et trois traitemens alternatifs par l'acide sulfurique, à obtenir de l'argent à 0,960. Cependant comme cet argent retenait, outre le cuivre, une petite quantité d'autres métaux qui altèrent sa ductilité, on suit maintenant unautre mode d'affinage. (Voy. *Annales des Mines*, T. III, page 15, n. s.)

*Départ sec.* — L'opération qu'on appelle *départ par voie sèche* n'est jamais employée que pour traiter des alliages très pauvres et concentrer l'or dans une moindre proportion d'argent, ou encore pour *donner la fausse*, c'est-à-dire pour enlever le cuivre et l'argent à la surface des objets fabriqués avec des alliages d'or, afin qu'ils aient l'aspect de l'or pur. On fait le départ par cémentation avec des matières chlorurantes ou oxidantes, c'est ce qu'on nomme le *départ concentré*, ou par le moyen du soufre, c'est alors le *départ sec*. — Le départ concentré n'est guère pratiqué que pour *donner la fausse*. On place l'objet qu'on veut affiner à la surface, ou l'alliage qu'on veut départir, dans un creuset, en l'enveloppant et en le stratifiant, après l'avoir réduit en lames minces, avec un cément dont la composition varie beaucoup : les uns emploient un mélange de parties égales de sulfate de fer et de sel marin; les autres un mélange de 2 p. de sulfate de fer, 2 de sel marin et 1 p. de sel ammoniac; d'autres associent le nitre au sulfate de fer au lieu de sel marin; enfin quelquefois on met avec le sulfate de fer du nitre et du sel marin ou du sel ammoniac

Départ concentré.

Digitized by Google

à la fois : dans tous les cas on ajoute aux mélanges que nous venons d'indiquer quatre fois leur poids environ d'argile cuite ou de brique réduite en poudre fine, et l'on fait du tout une pâte épaisse. On chauffe graduellement jusqu'au rouge naissant, et l'on entretient ce degré de chaleur pendant environ 24 heures, en faisant bien attention d'éviter que l'alliage se fonde ou se ramollisse. On laisse complètement refroidir; on retire les objets travaillés ou l'alliage laminé, on les fait bouillir dans l'eau, on les frotte fortement, et si l'on ne les juge pas assez enrichis, on les cémente une seconde fois. Quand le cément renferme un chlorure, c'est par le chlore que l'argent est attaqué; quand il ne s'y trouve que des matières oxidantes, c'est par l'action de l'acide nitrique que fournit le nitre, que l'argent est séparé; et telle est dans ce cas l'action de cet acide, qu'il peut affiner complètement à la surface les alliages sur lesquels le même acide n'a aucune prise par *voie humide;* aussi le mélange de sulfate de fer et de nitre est-il un excellent cément pour *donner la fausse.* Si l'on voulait employer le même cément pour séparer en totalité l'argent de l'or, il faudrait refondre, laminer et cémenter l'alliage à diverses reprises, parce que l'action du mélange oxidant ne s'étend que jusqu'à une certaine profondeur qui est très petite. — On extrait l'argent des scories en les fondant avec un réductif mêlé de litharge et de potasse.

Départ sec. Au temps de Schlutter il n'y avait avantage à traiter les alliages d'or et d'argent par le *départ sec,* au lieu de les soumettre immédiatement au départ humide par l'acide nitrique, que quand ces alliages renfermaient un soixante quatrième d'or tout au plus, et l'on pouvait par ce procédé extraire un six-millième d'or contenu dans de l'argent. Pour ne point perdre d'or, c'est-à-dire pour qu'il n'en passe pas dans le sulfure d'argent, il faut se borner à enrichir l'alliage au point qu'il contienne tout au plus 0,12 d'or. — Opération Pour faire l'opération on fond l'alliage et on le réduit en grenailles fines et creuses, en le jetant dans un baquet plein d'eau qu'on agite avec un balai en lui imprimant un

Digitized by Google

vif mouvement giratoire : on mêle les grenailles avec 0,12 à 0,15 de fleur de soufre, pendant qu'elles sont encore humides, afin que ce combustible adhère à leur surface; puis on chauffe graduellement jusqu'au rouge obscur dans un creuset couvert. Quand on juge que le sulfure est pour la plus grande partie formé, on pousse la chaleur jusqu'à ce qu'il y ait fusion complète, et l'on coule la matière dans un moule conique en fer graissé à l'intérieur et légèrement échauffé : on renverse le moule et l'on examine la matière. Il arrive ou qu'elle est homogène, et elle est alors toute sulfurée, ou qu'elle se compose d'un alliage métallique et d'une matte sulfurée dite *plachmall;* dans ce second cas l'alliage est d'une richesse convenable, ou il est très riche, ou bien au contraire il n'est pas assez enrichi. Lorsqu'il n'y a pas de culot on refond le plachmall avec une certaine quantité d'alliage granulé qu'on a dû tenir en réserve, ou avec une petite quantité de limaille de fer (0,04 à 0,05), et l'on sépare ainsi tout l'or allié avec une certaine quantité d'argent. Quand la fusion avec le soufre donne un culot de richesse convenable l'opération est complète. Quand ce culot est trop riche il reste de l'or dans le plachmall, et l'on refond celui-ci avec de l'alliage granulé ou avec du fer. Enfin quand le culot est trop pauvre on le granule, et on le traite une seconde fois par le soufre. Pour purifier l'alliage enrichi on le chauffe vivement sur une coupelle, afin de décomposer la petite quantité de sulfure dont il peut être mêlé, puis on y ajoute 0,12 à 0,15 de plomb et on le coupelle. Enfin on extrait l'argent du plachmall en le fondant avec du fer métallique s'il est impur, ou le décomposant par le grillage s'il est à peu près pur.

*Titre des alliages d'or.* — On exprime actuellement le titre des alliages d'or en fractions décimales de l'unité, comme on le fait pour les alliages d'argent; autrefois on exprimait ce titre ou en onces, gros et grains contenus au quintal, poids de marc, ou en *karats* et *trente-deuxièmes;* on supposait 24 karats dans l'unité et 32 trente-deuxièmes dans le karat; l'unité renfermait donc 768 trente-

Digitized by Google

deuxièmes. D'après ces données on a dressé la table suivante, qui exprime le rapport des trente-deuxièmes et des karats aux fractions décimales de l'unité.

| Trente-deuxièmes. | Décimales. | Karats. | Décimales. |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,001302 | 1 | 0,041667 |
| 2 | 0,002604 | 2 | 0,083334 |
| 3 | 0,003906 | 3 | 0,125001 |
| 4 | 0,005208 | 4 | 0,166667 |
| 5 | 0,006510 | 5 | 0,208333 |
| 6 | 0,007912 | 6 | 0,250000 |
| 7 | 0,009115 | 7 | 0,291666 |
| 8 | 0,010415 | 8 | 0,333333 |
| 9 | 0,011718 | 9 | 0,374999 |
| 10 | 0,013021 | 10 | 0,416667 |
| 11 | 0,014323 | 11 | 0,458630 |
| 12 | 0,015625 | 12 | 0,500000 |
| 13 | 0,016927 | 13 | 0,541667 |
| 14 | 0,018230 | 14 | 0,583335 |
| 15 | 0,019531 | 15 | 0,624555 |
| 16 | 0,020835 | 16 | 0,666667 |
| 17 | 0,022135 | 17 | 0,707333 |
| 18 | 0,023436 | 18 | 0,750000 |
| 19 | 0,024740 | 19 | 0,791666 |
| 20 | 0,026042 | 20 | 0,833333 |
| 21 | 0,027343 | 21 | 0,874999 |
| 22 | 0,028646 | 22 | 0,916666 |
| 23 | 0,029948 | 23 | 0,958333 |
| 24 | 0,031250 | 24 | 1,000000 |
| 25 | 0,032552 | | |
| 26 | 0,033854 | | |
| 27 | 0,035156 | | |
| 28 | 0,036460 | | |
| 29 | 0,037760 | | |
| 30 | 0,039062 | | |
| 31 | 0,040364 | | |
| 32 | 0,041667 | | |

Digitized by

# CHAPITRE XXIX ET DERNIER.

## DU PLATINE, DU PALLADIUM, DU RHODIUM, DE L'IRIDIUM ET DE L'OSMIUM.

## SECTION PREMIÈRE.

### *Propriétés.*

### PLATINE.

#### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Le *platine* n'a été introduit en Europe que vers 1740; on le connaissait en Amérique depuis long-temps, mais on n'en faisait aucun usage; les officiers du gouvernement avaient même ordre de jeter le minerai dans les rivières, afin qu'on ne pût pas l'employer à l'allier frauduleusement avec l'or. On recueille maintenant ce minerai avec le plus grand soin pour en extraire le platine. Tugot et Daumy, orfèvres, sont les premiers qui aient entrepris de le travailler en grand en 1785. L'introduction du platine dans les laboratoires a fait faire de très grands progrès à la Chimie. Depuis quelques années on l'emploie aussi dans les Arts, où il rend déjà de très grands services : s'il était moins rare et par conséquent moins cher, il pourrait être de la plus grande utilité. — Son nom vient du mot espagnol *platina* qui signifie petit argent. Découverte.

Le platine forgé est d'un blanc un peu gris. Il prend un grand éclat par le poli. Il n'a ni saveur ni odeur. — Il est très malléable et très ductile. Par rapport à la malléabilité il tient le cinquième rang parmi les métaux et le troisième par rapport à la ductilité. — Un fil de $2^{mill}$ de diamètre de platine ordinaire rompt sous un poids de $124^{k}$ : d'après cela le fer et le cuivre seraient plus tenaces que lui. Mais selon Wollaston, la ténacité Caractères.

Digitized by Google

du platine pur est à celle du fer : : 59 : 60. — Le platine parfaitement pur est plus mou que l'argent, mais la présence d'une très petite proportion d'iridium ou d'autres métaux le durcit beaucoup. Le platine ordinaire est plus dur que le cuivre et moins dur que le fer. — C'est le moins dilatable de tous les métaux; sa dilatabilité linéaire est de 0° à 100°, de 0,0008565 à 0,0009900 $\frac{1}{1167}$. à peu près la même que celle du verre. — Sa p. s. varie de 21,47 à 21,53 : quelques personnes prétendent même qu'elle peut s'élever à 22,0 par le laminage.

Fusibilité. Le platine ne peut se fondre ni se volatiliser à la température de nos fourneaux; mais à la haute chaleur du chalumeau à hydrogène et oxigène il se liquéfie, et il bouillonne en lançant des étincelles. A la chaleur blanche il se ramollit, et l'on peut alors le forger et le souder sur lui-même comme le fer.

Platine en éponge. Le platine métallique non forgé se présente sous différens aspects. Quand il provient de la calcination d'un sel ou d'un chlorure il est mat, spongieux, d'un gris cendré sans éclat; on le nomme alors *platine en éponge* ou *éponge de platine;* il est mou, et prend de l'éclat par le frottement. Quand il a été séparé d'une combinaison par voie chimique il est pulvérulent, d'un gris foncé, ou même noir comme du charbon. — Le platine en éponge ou en poudre noire a la propriété de condenser les gaz dans ses pores avec production de chaleur, et par suite de déterminer l'inflammation dans l'air des gaz et des vapeurs combustibles. Il agit d'autant plus énergiquement qu'il est plus divisé. Il cesse de devenir rouge dans le gaz hydrogène à la température de 20°, dans le gaz oxide de carbone à la température de 80°, et dans le gaz hydrogène sulfuré et dans le gaz oléfiant à la température de 100°.

Préparation. — On se procure du platine en éponge légère, et propre à déterminer l'inflammation des gaz, en imbibant à trois reprises du papier d'une dissolution de chlorure, et faisant sécher alternativement, et en brûlant ensuite ce papier; ou bien en calcinant un mélange de 1 p. de chlorure de platine ammoniacal et de 2 p. de sel marin, et la-

Digitized by Google

vant la poudre dans l'eau ; ou encore en mêlant du chlorure ammoniacal avec de l'argile, et calcinant.

On prépare le platine en poudre noire, 1°. selon H. Davy, en chauffant du sulfate de platine avec de l'alcool et un peu d'acide nitrique ; 2°. selon Doebereiner, en traitant le chlorure de platine et de potassium par l'alcool ; 3°. selon M. Zeise, en chauffant doucement dans une cornue du protochlorure de platine avec douze fois son poids d'alcool à 0,813, jusqu'à ce que le chlorure noircisse et que la liqueur devienne incolore ; 4°. enfin, selon M. Liebig, en dissolvant à chaud du protochlorure de platine dans une lessive concentrée de potasse caustique, versant peu à peu dans la liqueur chaude de l'alcool, et remuant continuellement jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'effervescence : il se dégage de l'acide carbonique en abondance, et le platine se précipite en totalité. Il faut le purifier en le faisant bouillir successivement avec de l'alcool, de l'acide muriatique, de la potasse, et avec quatre ou cinq fois son poids d'eau. La poudre préparée par ce procédé est, selon M. Liebig, du platine absolument pur. — Cette poudre est d'un noir de suie et tache les doigts ; mais elle prend le poli par le frottement. Sa p. s. n'est que de 15,78 à 17,57. Elle absorbe jusqu'à sept cent quarante-cinq fois son volume de gaz hydrogène. Elle enflamme la vapeur de l'alcool, et au contact de l'air, quand elle est humectée d'alcool liquide, elle le transforme en acide acétique. Elle détermine la combustion du papier et des corps organiques sur lesquels on la chauffe légèrement. Lorsque le platine en poudre noire a été rougi fortement, sa propriété d'absorber et d'enflammer diminue. Il en est de même quand l'air qu'il condense dans ses pores a été dépouillé d'oxigène par un gaz combustible : dans ce dernier cas on lui rend toute son énergie en le faisant chauffer avec de l'acide nitrique ou même avec de l'eau pure.

Platine en poudre.

Caractères.

On ne connaît que deux oxides de platine, mais on soupçonne l'existence d'un troisième. — Le platine ne s'altère dans l'air à aucune température dans les circons-

Oxidans

Air

Digitized by Google

tances ordinaires; mais quand on le chauffe assez pour qu'il commence à se volatiliser il brûle avec flamme blanche comme le fer. — Il ne décompose l'eau dans aucune circonstance. — Il n'est attaqué que par un très petit nombre d'acides. L'acide nitrique n'a pas d'action sur lui lorsqu'il est isolé; mais il le dissout complètement quand il est allié avec l'argent dans de certaines proportions. L'acide sulfurique même concentré ne l'attaque pas; mais l'eau régale le dissout facilement. 100 p. d'eau régale composée de 75 p. d'acide muriatique à 15°, et de 25 p. d'acide nitrique à 35° peuvent en dissoudre 13,2.

Eau. Acides.

La potasse caustique et le nitre l'attaquent assez fortement : lorsqu'il n'y a pas contact d'air, il ne se forme avec la potasse que du protoxide; lorsqu'il y a contact de l'air il se produit du peroxide et un peu de protoxide. — La lithine et la soude l'attaquent également, mais la soude beaucoup moins fortement que les deux autres alcalis. — Le sulfate acide de potasse l'attaque aussi; mais il ne se forme pas de combinaison soluble. — Lorsqu'on chauffe du platine à la chaleur blanche avec des oxides non réductibles par eux-mêmes, mais qui ne tiennent cependant pas très fortement à l'oxigène, ce métal est facilement attaqué, et une partie de l'oxide avec lequel on le chauffe se réduit.

Alcalis. Sulfate de potasse. Oxides.

Le platine forgé ne se combine que très difficilement avec le soufre; mais lorsqu'on chauffe du platine en éponge dans du soufre fondu ou en vapeur il s'y combine avec lumière. Les persulfures alcalins sulfurent le platine par *voie sèche;* il se forme des sulfures doubles en partie solubles dans l'eau. — Le phosphore se combine avec le platine dans les mêmes circonstances que le soufre, c'est-à-dire lorsque le métal est en éponge; la combinaison s'effectue au-dessous de la chaleur rouge, et elle a lieu avec une vive lumière. — Il en est de même avec l'arsenic; cette substance attaque même fortement les creusets de platine. — Le platine chauffé dans le chlore gazeux absorbe ce gaz, mais lentement et sans incandescence. — Le brôme et l'iode ne l'attaquent pas. — Le

Soufre. Phosphore. Arsenic. Chlore. Brôme iode.

Digitized by Google

platine s'allie avec presque tous les métaux à une température plus ou moins élevée. — Son atome pèse 1215,220. Pt. Métaux.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides de platine dans l'état isolé* sont complètement réduits par la chaleur rouge. — 1°. On ne connaît le *protoxide* qu'à l'état d'*hydrate*. Cet hydrate est pulvérulent et noir. A l'état naissant il est gélatineux et très volumineux. Lorsqu'on le chauffe avec du charbon il se réduit en détonant vivement. Il se dissout lentement dans les acides nitrique, sulfurique, acétique, etc., qu'il colore en brun verdâtre. L'acide muriatique ne l'attaque pas à froid; mais à la chaleur de l'ébullition il le change en platine métallique et en deutochlorure. Lorsqu'il est encore humide les alcalis fixes et leurs carbonates en dissolvent une certaine quantité; les dissolutions sont noires comme de l'encre, et paraissent vertes quand elles sont très étendues. — Cet oxide est composé, selon M. Berzelius, de : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine... | 0,925 | — | 100 | Pt |
| Oxigène... | 0,075 | — | 8,2 | |

On n'a pas d'autre moyen de le préparer que de traiter le protochlorure par la potasse caustique; mais il retient presque toujours un peu de chlore. Préparation.

2°. Le *deutoxide* est noir. Son hydrate est jaune de rouille, et ressemble absolument à l'hydrate de fer. Il se combine avec les principaux acides, et donne des dissolutions qui sont de couleur jaune ou rousse; mais il a plus de tendance à se combiner avec les alcalis et les oxides. Comme il est extrêmement difficile de l'avoir pur on a déduit sa composition de celle du deutochlorure. — Il contient : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine... | 0,8605 | — | 100 | $\dot{P}t$ |
| Oxigène... | 0,1395 | — | 16,4 | |

on peut l'obtenir en précipitant le sulfate ou le nitrate par la potasse caustique et fractionnant le précipité, la Préparation.



Digitized by Google

première portion est de l'hydrate et la dernière un sous-sel. Il faut chauffer l'hydrate à une chaleur très ménagée pour en expulser l'eau sans dégager de l'oxigène.

3°. Selon M. E. Davy, on obtient un *oxide de platine intermédiaire* entre ceux que nous venons de décrire en décomposant le platine fulminant par l'acide nitrique. M. Berzelius dit que cet oxide se forme souvent quand on attaque le métal par la potasse. Mais on n'est pas assuré que l'oxide qui se produit dans ce cas ne soit pas un mélange de protoxide et de peroxide.

§ 2. — Sels.

*Sels.* — Les *combinaisons salines de platine* ne sont encore que très imparfaitement connues. Il y a des sels simples de protoxide et de deutoxide, et chacun de ces sels paraît pouvoir former des combinaisons doubles avec les sels du même genre à base de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte, de strontiane et de chaux.

1°. Les *sels de protoxide* sont vert-olive ou d'un brun verdâtre, très peu permanens. Ils se suroxident à l'air ou par la chaleur, et souvent ils se décomposent spontanément en sels de deutoxide et en métal.

2°. Les *sels de deutoxide* sont jaunes, jaunes rougeâtres ou bruns et fortement colorés. La plupart sont solubles dans l'eau. — Ils sont complètement décomposés et réduits par la chaleur blanche; le platine reste sous forme d'éponge grise non métallique. — Le platine en est précipité à l'état métallique par un grand nombre de métaux entre autres par le fer, le zinc et l'étain. — Les alcalis ne les précipitent qu'incomplètement, parce qu'il se forme des sels doubles qui sont la plupart plus ou moins solubles : les précipités sont le plus souvent des mélanges de sels doubles et d'hydrate d'oxide par un combiné avec une certaine quantité d'alcali. — Le protosulfate de fer ne les trouble pas. — L'hydrogène sulfuré en précipite lentement, mais totalement, le métal à l'état de sulfure brun foncé : ce réactif peut faire reconnaître la présence de un trente-millième de platine. Les hydro-sulfates

Digitized by Google

en précipitent du sulfure soluble dans un excès d'hydrosulfate. — Selon M. Fischer, le protochlorure d'étain colore en brun, sans les troubler, les dissolutions de platine. Il colore en jaune les dissolutions étendues, et y forme des précipités de même couleur, à moins qu'il n'y ait excès d'acide. On peut reconnaître au moyen de ce réactif la présence de un deux-cent-millième de platine. — Selon M. Pleschl, l'acide hydriodique forme dans les dissolutions de platine étendues des précipités foncés, en colorant les liqueurs en rouge de vin, et dans les dissolutions médiocrement concentrées, des précipités noirs qui se couvrent d'une belle végétation métallique au bout de quelques heures; après que le dépôt s'est effectué les liqueurs sont d'un rouge-hyacinthe foncé. — Le prussiate jaune de soude est sans action sur les dissolutions neutres, et il colore en brun les dissolutions avec excès d'acide. — L'acide gallique n'agit sur les dissolutions de platine que lorsqu'il est combiné avec une base. Le gallate d'ammoniaque les colore en brun foncé, et y forme au bout d'un certain temps des précipités bruns pulvérulens et visqueux. L'addition de l'acide muriatique favorise la formation des précipités : ce réactif peut constater la présence de un quinze-millième de platine.

3°. *Platinates*. — Les *platinates* sont insolubles dans l'eau, même ceux qui sont à base d'alcali.

Le *platinate de potasse* est d'un jaune de rouille, soluble lentement mais complètement dans l'acide muriatique, décomposé par les acides sulfurique et nitrique, qui ne le dissolvent pas, mais en séparent la potasse en se substituant à cet alcali. Il passe en partie à travers les filtres. — Il contient 0,07 de potasse. — On l'obtient en chauffant à la chaleur rouge du deutochlorure de platine et de potassium avec de la potasse caustique, et lavant avec de l'eau pour enlever l'excès d'alcali. Sels de potasse.

Nous avons déjà dit que lorsqu'on chauffe du platine avec de l'hydrate de potasse ou avec du nitre il se forme un composé qui contient un oxide particulier ou un mélange de protoxide et de deutoxide. Le composé est de couleur très foncée.



Digitized by Google

Sel de soude. Si l'on chauffe à 100° une dissolution de deuto-chlorure de platine avec du carbonate de soude en excès, il se forme peu à peu un précipité d'un jaune de chrôme partie pulvérulent, partie cristallin, qui est du *platinate de soude* retenant un peu de chlorure. Ce sel se décompose à la chaleur rouge en abandonnant de l'eau et de l'oxigène, et se change en un mélange de platine métallique, d'oxide de platine et de soude libre. L'acide acétique enlève au platine non calciné toute la soude qu'il contient, et laisse de l'oxide de platine de couleur jaune d'ocre insoluble dans l'acide. Le platinate se dissout facilement dans l'acide nitrique étendu. L'acide formique le réduit complètement à l'aide d'une douce chaleur, avec dégagement d'acide carbonique.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* 1°. — Le *protosulfure* est d'un gris métallique comme le platine pur. Il ne s'altère pas à l'air. Il se décompose par le grillage en platine et en acide sulfureux. — Il est composé de :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine... | 0,8598 | — | 100 | $Pt$ |
| Soufre... | 0,1402 | — | 16,5 | |

Préparation. On l'obtient soit en calcinant du deutosulfure en vase clos, à la chaleur rouge, soit en triturant du deuto-chlorure de platine ammoniacal avec du soufre, et chauffant ce mélange en vase clos jusqu'à ce que le sel ammoniac et le soufre en excès se soient sublimés. Il se produit aussi par *voie humide* en décomposant le protochlorure par un hydro-sulfate.

Caractères. 2°. Le *deutosulfure* ne peut être obtenu à l'état isolé que par *voie humide* : il est d'un brun foncé ou noir. On peut le dessécher dans le vide sans l'altérer. A la chaleur rouge il se change en protosulfure ; mais au contact de l'air il s'oxide promptement, avec formation d'une grande quantité d'acide sulfurique. L'acide nitrique concentré le dissout en le changeant en sulfate de platine. Il se dissout dans les alcalis, les carbonates et les hydro-sulfates alcalins, employés en grande quantité ; les dis-

Digitized by Google

solutions sont d'un brun foncé, les acides en précipitent le sulfure. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine... | 0,7541 | — | 100 | $\dot{\dot{P}}t$ |
| Soufre.... | 0,2459 | — | 33 | |

On le prépare, 1°. en versant goutte à goutte une dissolution de deutochlorure dans un hydro-sulfate alcalin, 2°. ou en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de deutochlorure de platine et de soude, 3°. ou en fondant du platine avec du soufre et du carbonate de potasse ou de soude, lavant dans l'eau bouillante et saturant la liqueur avec un acide : si l'on employait de l'eau froide, il ne s'en dissoudrait qu'une quantité insignifiante. Il faut un grand excès de sulfure alcalin pour le dissoudre, même à chaud. Préparation.

On a chauffé dans un creuset brasqué à 50° p. : Expériences

10g platine en éponge
10 carbonate de soude
10 soufre

on a eu un culot pesant 21g. Ce culot était homogène, couleur de tartre brut, et formé d'une multitude d'aiguilles transparentes et entre-croisées. En le traitant par l'eau froide il s'est changé en sulfure simple fibreux, d'un brun-noir un peu métalloïde, et il ne s'est dissous que du sulfure alcalin; mais en employant l'eau bouillante, la liqueur était brune, et en la saturant d'acide nitrique il s'en est précipité du deutosulfure de platine en flocons bruns.

Un mélange semblable au précédent ayant été chauffé dans un creuset brasqué à 150° p., le culot a pesé 15g dans une expérience, et seulement 12g dans une autre. Il se composait de grosses grenailles d'un gris de platine, cassantes, à cassure cristalline, enveloppées dans une matière brune absolument identique avec celle qu'on obtient à une basse température. Il résulte de ces expériences que la combinaison de deutosulfure de potasse et de sulfure alcalin qui se forme par *voie sèche* se décompose peu à peu lorsqu'on la soumet à une chaleur élevée, de telle

Digitized by Google

sorte que le platine se sépare à l'état de protosulfure, tandis qu'il se dégage du soufre et que le sulfure alcalin se volatilise ou s'infiltre dans la brasque.

*Sulfates.* — 1°. Selon Vauquelin, lorsqu'on traite par l'acide sulfurique concentré le protochlorure de platine on obtient du protosulfate. — Ce sel, d'un gris verdâtre, est très soluble dans l'eau, et incristallisable. Si l'on ajoute du sulfate de potasse à la dissolution elle donne par l'ébullition un précipité de sulfate double floconneux vert-bouteille, et qui devient d'un noir brillant par la dessiccation.

2°. En faisant bouillir du deutosulfure de platine avec de l'acide nitrique, M. E. Davy a obtenu une dissolution d'un brun très intense, qui par évaporation a laissé déposer un sel en forme de croûtes noires ayant quelque ressemblance avec la blende. Ce sel est un sulfate dans lequel M. E. Davy croit que le platine est à l'état de protoxide. — Il est déliquescent, incristallisable, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est acide et métallique. Il forme des sels doubles avec les sulfates alcalins. La chaleur le décompose et le réduit totalement. — Il contient :

Composition.

| | |
|---|---|
| Protoxide de platine... | 0,737 |
| Acide sulfurique..... | 0,262 |

3°. On obtient le *deutosulfate de platine* en décomposant le deutochlorure par l'acide sulfurique concentré. La dissolution est brune. Si après l'avoir neutralisée avec de la potasse ou de la soude on y ajoute du sulfate de potasse ou de soude, et si on la fait bouillir, elle se décolore, et il s'en précipite un sel double de potasse ou de soude d'un brun obscur ou noir, ayant un grand éclat, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique, sulfurique et acétique, mais soluble dans l'acide muriatique. — Avec l'ammoniaque et le sulfate d'ammoniaque, le sulfate double qui se forme est brun, léger, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides sulfurique et muriatique, et décomposé par les alcalis fixes bouillans. — L'ammoniaque en excès précipite du sulfate simple

Digitized by Google

un composé qu'on appelle *platine fulminant*. — Avec le muriate de baryte on obtient un précipité brun, insoluble dans l'eau et dans les acides sulfurique et muriatique, indécomposable par les alcalis, mais soluble à chaud dans l'eau régale et dans l'acide sulfurique. — Avec le muriate d'alumine il se forme un précipité gélatineux, brun, luisant, insoluble dans l'eau et très peu soluble dans les acides forts; il ne donne que de l'eau à la distillation : la nature de ce précipité n'est pas connue.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés*.

*Phosphure*.—Le platine se combine très facilement avec le *phosphore*. Les phosphures sont d'un blanc d'argent, durs, à cassure cristalline, et cristallisent quelquefois en cubes. Ils sont plus fusibles que l'argent. Ils se décomposent aisément par le grillage, et les métaux oxidables que le platine pourrait contenir s'en séparent dans cette opération à l'état de phosphates.

Selon M. E. Davy on obtient un phosphure contenant 0,175 de phosphore en chauffant dans le vide un mélange de platine pulvérulent et de phosphore, et l'on a un autre phosphure contenant 0,30 de phosphore en chauffant un mélange de chlorure ammoniacal et de phosphore.

*Arséniures*. — Le *platine* et l'*arsenic* se combinent très facilement et en toutes proportions. Il ne faut qu'une très petite quantité d'arsenic pour rendre le platine cassant. — Lorsqu'on chauffe du platine avec de l'arsenic en excès jusqu'à fusion il se forme un arséniure qui renferme 0,25 d'arsenic. — L'arséniure qui contient 0,09 d'arsenic est d'un gris-blanc, pulvérisable et fusible au-dessus de la chaleur rouge. — Les arséniures de platine sont totalement décomposés par le grillage, l'arsenic entraîne avec lui tous les métaux oxidables que le platine peut contenir. — Il se forme de l'arséniure lorsqu'on chauffe du platine avec de l'acide arsénieux.

*Platine fulminant*. — Le *platine fulminant* est pulvérulent, d'un brun clair ou chocolat foncé. Il ne dé- Caractères.

Digitized by Google

tone ni par l'étincelle électrique ni par le choc ; mais à la température de 204° il se décompose en faisant une explosion aussi forte que l'or fulminant. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et muriatique, ainsi que dans l'ammoniaque ; mais l'acide sulfurique le dissout. Il est décomposé par le soufre, le chlore, etc. — Proust l'a obtenu le premier en décomposant le chlorure de platine ammoniacal par la potasse. E. Davy l'a préparé en précipitant par l'ammoniaque le sulfate obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le sulfure de platine et faisant bouillir le sous-sel qui se dépose avec de la soude. — Selon ce savant, le platine fulminant renferme un oxide de platine intermédiaire entre les deux oxides connus, et contient :

Préparation.

Composition.

| | |
|---|---|
| Platine..... | 0,7375 |
| Oxigène..... | 0,0875 |
| Ammoniac et eau..... | 0,1730 |

mais il est plus vraisemblable que c'est comme l'or fulminant un azoture ammoniacal.

*Nitrates.* — 1°. Le *nitrate de protoxide* se décompose par l'évaporation à siccité.

2°. Le *nitrate de deutoxide* est d'un jaune orangé, toujours acide, très facilement décomposable par la chaleur. — On l'obtient en traitant par l'acide nitrique le précipité que forme le nitrate d'argent dans les dissolutions de deutochlorure.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés, brômés, iodés et fluorés.*

*Chlorures.* — Les *chlorures de platine* ont grande tendance à se combiner avec les chlorures alcalins et avec les autres chlorures. Plusieurs de ces combinaisons sont connues depuis long-temps ; M. Bonsdorf en a examiné un grand nombre d'autres : il les appelle *chloro-platinates*.

Les chlorures de platine simples ou doubles sont décomposés avec dégagement de chlore par la chaleur, les premiers plus facilement que les seconds. Les chlorures doubles peuvent être desséchés sans être altérés ; mais

Digitized by Google

ils se décomposent à la chaleur rouge. Le gaz hydrogène les décompose aussi à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz acide hydro-chlorique, et il reste un mélange de platine métallique et de chlorure, à moins que celui-ci ne soit également réductible par le gaz hydrogène.

1°. Le *protochlorure* est d'un vert olivâtre nuancé de rouge et de gris. Il ne s'altère pas à l'air immédiatement; mais au bout d'un temps plus ou moins long il noircit à la surface, surtout en présence de la lumière. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique; mais il s'en dissout une petite quantité dans l'acide muriatique, qu'il colore en rouge; si on le laisse au contact de l'air après l'avoir mouillé avec cet acide, il se transforme peu à peu en deutochlorure qui se dissout. Selon M. Magnus, il est soluble dans les dissolutions de deutochlorure, surtout à chaud, et donne des liqueurs d'un brun foncé, opaques, dont il se sépare sous forme pulvérulente par évaporation. L'eau régale le dissout lentement en le changeant en deutochlorure. Les alcalis fixes caustiques employés à froid et en excès le décomposent de telle sorte qu'il reste du protoxide pur, et qu'une petite quantité de cet oxide se dissout dans la liqueur alcaline, qu'elle colore en vert foncé presque noir. A la température de l'ébullition les alcalis le décomposent en platine métallique et deutoxide. — Ses dissolutions ne sont troublées ni par le carbonate d'ammoniaque ni par les prussiates de potasse jaune et rouge, ni par le phosphate de soude, ni par l'acide oxalique, ni par le protosulfate de fer, ni par le sublimé corrosif. Les carbonates de potasse et de soude les font devenir brunes et y forment des précipités de même couleur. Le protonitrate de mercure y forme un précipité noir. Le protochlorure d'étain les colore en rouge-brun sans les troubler. L'iodure de potassium les décolore à la longue en y formant des précipités bruns. L'hydrogène sulfuré et les hydro-sulfates en précipitent peu à peu le platine à l'état de sulfure, soluble dans un grand excès d'hydro-sulfate alcalin. Caractères.

Digitized by Google

Composition. Le protochlorure est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine. | 0,736 | — | 100 | $Pt\,Cl^1$ |
| Chlore. | 0,264 | — | 36,40 | |

Préparation. On l'obtient en chauffant le deutochlorure à la température du plomb fondant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore, et lavant à l'eau froide pour enlever le reste de deutochlorure.

Chlorures doubles. D'après M. Magnus, en ajoutant à une dissolution de protochlorure de platine dans l'acide muriatique, du chlorure de potassium ou du sel ammoniac, on obtient des chlorures doubles. — Le premier est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise en prismes d'un très beau rouge. Il est composé de :

| | | |
|---|---|---|
| Platine..... | 0,4074 | 1er |
| Chlore..... | 0,1747 | |
| Chlorure de potassium. | 0,3579 | 1 |

Le second est soluble dans l'alcool et incristallisable.

Ammonio-chlorure. Si à une dissolution de protochlorure dans l'acide muriatique on ajoute de l'ammoniaque en excès, il se précipite au bout de quelque temps un composé vert cristallin, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, et même dans l'acide muriatique, et la liqueur devient parfaitement limpide. Ce précipité est caractéristique, et il a lieu même en présence des substances organiques. — Il contient :

| | | |
|---|---|---|
| Platine..... | 0,6521 | 1er |
| Chlore..... | 0,2342 | |
| Ammoniaque... | 0,1134 | 1 |

Caractères. 2°. Le *deutochlorure de platine* est d'un rouge-brun à l'état solide ou en dissolutions concentrées, et d'un jaune-orange dans ses dissolutions étendues. Il a une saveur très styptique, et sa réaction est acide. Il est plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise par refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool. — Lorsqu'on le chauffe il abandonne de l'eau et une certaine quantité de chlore, et se change d'abord en un mélange de protochlorure et de deutochlorure, puis en protochlorure, et enfin en métal. — L'acide sulfurique concentré forme

Digitized by Google

dans ses dissolutions concentrées des précipités jaunes de deutochlorure anhydre. — Le mercure le réduit même à froid; mais l'action est beaucoup plus prompte lorsqu'on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition. Quand on emploie le mercure en excès tout le platine est précipité et se trouve dans le résidu à l'état d'amalgame. — Le protonitrate de mercure forme dans les dissolutions de deutochlorure de platine des précipités d'un jaune foncé qui contiennent de l'oxide de platine et du protochlorure de mercure; l'acide muriatique en sépare le platine et laisse le protochlorure de mercure pur. — Le nitrate d'argent donne des précipités analogues. Ces précipités abandonnent du chlore par la chaleur. Quand on les traite par l'acide muriatique la dissolution a toutes les propriétés du deutochlorure de platine. Il paraît d'après cela que ce sont des mélanges de chlorure de mercure ou d'argent, et d'un oxi-chlorure de platine insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide muriatique. — Lorsqu'on verse dans une dissolution de deutochlorure de platine un chlorure neutre elle perd sa réaction acide, et elle renferme un chlorure double ou *chloro-platinate*, qu'on peut obtenir à l'état solide par évaporation. — Le deutochlorure anhydre contient : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine. | 0,5785 | — | 100 | $PtCl^4$ |
| Chlore. | 0,4215 | — | 72,8 | |

On le prépare en dissolvant du platine dans de l'eau régale, rapprochant à siccité à une douce chaleur pour chasser l'excès d'acide, et reprenant par l'eau; mais il est difficile de l'avoir exempt d'acide muriatique ou de protochlorure. Selon Vauquelin il faut employer une eau régale marquant 26° $\frac{1}{2}$, composée de 1 p. d'acide nitrique à 40° et de 2 p. d'acide muriatique à 22°. Préparation.

*Chloro-platinates.* — Le *chloro-platinate de potassium* est d'un très beau jaune orangé, ordinairement pulvérulent; mais on peut aussi l'obtenir en petits cristaux octaédriques. Il se dissout dans 144 p. d'eau f. Il est un peu plus soluble à chaud ou dans l'eau aiguisée d'acide muriatique; mais il est insoluble dans l'alcool à 0,84. On peut le réduire Caractères.

Digitized by Google

complètement, sans courir le risque de volatiliser du chlorure de potassium, en le chauffant avec un peu de sucre. Il est inattaquable par le chlore et par l'eau régale. — Il est composé de :

Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine.. | 0,6942 | — | $2^{at}$ |
| Chlorure de potassium.... | 0,3056 | — | 1 |

Il est anhydre ; il équivaut à 0,4039 de platine métallique, et à 0,1941 de potasse.

Caractères.

Le *chloro-platinate de sodium* est très soluble dans l'eau, et donne par évaporation et refroidissement de beaux cristaux d'un rouge-orange. Il est soluble dans l'alcool à 84°. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine. | 0,741 | — | $2^{at}$ |
| Chlorure de sodium..... | 0,259 | — | 1 |

Il renferme 0,103 d'eau ou $2^{at}$ ; mais on peut le priver de cette eau de cristallisation par la chaleur, sans le décomposer.

Caractères

Le *chloro-platinate d'ammoniaque* ressemble au chloro-platinate de potassium, et l'on peut l'obtenir comme lui en petits cristaux octaédriques ; mais il est un peu plus soluble dans l'eau, et à cause de cela il est décomposé par le chlorure de potassium. L'eau régale b. le dissout en décomposant l'ammoniaque ; il se forme souvent du chlorure d'azote pendant l'opération. — Il est composé de :

Composition

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine.. | 0,760 | — | $1^{at}$ |
| Sel ammoniac..... | 0,240 | — | 1 |

Il équivaut à 0,4432 de platine métallique, et il est anhydre. — Lorsqu'on le fait digérer dans de l'ammoniaque caustique il se convertit en *ammonio-chlorure* pulvérulent et d'un jaune clair.

Caractères.

Le *chloro-platinate de barium* a la couleur du chrômate de plomb natif, et cristallise par évaporation en prismes rhomboïdaux de 107°, inaltérables à l'air. — Il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine . | 0,5456 | — | $2^{at}$ |
| Chlorure de barium..... | 0,3375 | — | 1 |
| Eau..... | 0,1169 | — | 4 |

Digitized by Google

Le *chloro-platinate de strontium* cristallise, mais difficilement, en prismes rhomboïdaux de 93°, inaltérables à l'air. — Il est composé de : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine.. | 0,5264 | — | 2$^{at}$ |
| Chlorure de strontium.... | 0,2481 | — | 1 |
| Eau..... .... | 0,2255 | — | 8 |

Le *chloro-platinate de calcium* est d'un jaune de feu : il se prend souvent en masses gélatineuses par l'évaporation ; mais on peut l'obtenir en petits prismes rhomboïdaux non déliquescens. — Il contient 2$^{at}$ de chlorure de platine, 1$^{at}$ de chlorure de calcium et 8$^{at}$ d'eau. Caractères. Composition.

Le *chloro-platinate de magnésium* est d'un jaune d'or, et cristallise tantôt en prismes hexaèdres qui dérivent d'un rhomboïde de 130°, tantôt en aiguilles et tantôt en masses soyeuses. Il ne s'altère pas à l'air ; mais il perd les deux tiers de son eau à une douce chaleur et devient alors d'un jaune-brun, puis il répand son eau spontanément dans l'atmosphère. Il contient 2$^{at}$ de chlorure de platine, 1$^{at}$ de chlorure de magnésium et 6$^{at}$ d'eau. Il est isomorphe avec les composés de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre, de zinc et de cadmium. Caractères. Composition.

Le *chloro-platinate de manganèse* est d'un jaune foncé.

Le *chloro-platinate de fer* est aussi d'un jaune foncé. Il s'altère promptement à l'air, et contient : Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Deutochlorure de platine.. | 0,5905 | — | 2$^{at}$ |
| Protochlorure de fer..... | 0,2198 | — | 1 |
| Eau ..... | 0,1897 | — | 6 |

Le *chloro-platinate de cobalt* est d'un jaune foncé.

Le *chloro-platinate de nickel* est d'une jaune verdâtre.

Le *chloro-platinate de cuivre* est d'un vert foncé tirant sur le vert-olive.

Le *chloro-platinate de zinc* est d'une belle couleur d'or, soyeux et inaltérable à l'air.

Le *chloro-platinate de cadmium* est d'un jaune foncé.

*Brômure.* — Le *deuto-brômure de platine* est jaune, soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Il forme dans presque toutes les dissolutions des sels de potasse ou

Digitized by Google

d'ammoniaque, des précipités jaunes qui sont des brômures doubles peu solubles.

Préparation. *Iodure.* — On peut préparer les *deux iodures de platine* en faisant digérer les chlorures avec les iodures de potassium. Ils ont été étudiés par M. Lassaigne.

Caractères. 1°. Le *protoiodure* est pulvérulent et noir comme du charbon. Il se décompose à la température de 250°. Il est insoluble dans l'eau et dans les acides, excepté dans l'acide hydriodique qui le change en deutoiodure et en sépare du platine. — Il contient :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Platine.. | 0,444 | — | 100 |
| Iode.... | 0,556 | — | |

Caractères. 2°. Le *deutoiodure* ressemble tantôt à du charbon, tantôt à du peroxide de manganèse. Il est insoluble dans l'eau; mais il se dissout dans l'alcool, qu'il colore en vert jaunâtre. Il se décompose à la chaleur de 150°. — il est composé de :

Composition.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Platine.. | 0,282 | — | 100 |
| Iode.... | 0,718 | — | |

Il se dissout dans l'acide hydriodique, qu'il colore en rouge. La liqueur donne par évaporation des cristaux aciculaires noirâtres d'*hydriodate d'iodure* qui renferme 1$^{at}$ de chacun de ses élémens.

*Sodo-platinates.* — Le *deutoiodure de platine* forme avec les autres iodures des composés qui sont en général très solubles.

L'*iodure potassique* cristallise en parallélépipèdes rectangulaires d'un noir foncé métallique. Il est très soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge de vin, et insoluble dans l'alcool à 36°. — Il contient 0,68 d'iodure de platine.

L'*iodure sodique* cristallise en aiguilles déliées prismatiques striées. Il est déliquescent et soluble dans l'alcool.

L'*iodure ammonique* cristallise en petites lames carrées noirâtres, métalloïdes, inaltérables à l'air. Il est un peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. — Il contient 0,17 d'hydriodate d'ammoniaque et 0,83 d'iodure de platine, et il laisse 0,23 de platine métallique par calcination.

*Fluorure.* — Le *deuto-fluorure de platine* est soluble

Digitized by Google

dans l'eau et dans l'alcool, et incristallisable. Après qu'il a été chauffé à 60° l'eau le décompose en oxi-fluorure.

Le *fluo-platinate de potassium* est soluble dans l'eau et cristallisable ; mais il est insoluble dans l'alcool.

Pour préparer le fluorure simple on laisse tomber goutte à goutte du deuto-chlorure de platine dans une dissolution de fluorure de potassium, tant qu'il s'y fait un précipité ; on dessèche et on lave avec l'alcool. — Pour avoir le fluo-platinate on n'ajoute pas au fluorure alcalin une quantité suffisante de chlorure de platine pour en précipiter tout l'alcali, et l'on fait cristalliser. Préparation.

ARTICLE VI. — *Composés carbonés, borés* et *silicés.*

*Carbure, carbonate.* — Il ne paraît pas que le platine puisse se combiner avec le *carbone*, il ne se cémente ni ne se fond dans le charbon pur, même à une très haute température.

Il n'existe pas non plus de *carbonate* de platine.

*Oxalate.* — En traitant le platinate de soude par l'acide oxalique à chaud, il se dissout avec dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient une liqueur verte qui devient bientôt d'un bleu foncé magnifique ; puis il s'en sépare des aiguilles d'un rouge de cuivre foncé métallique, qui sont de l'*oxalate de pretoxide de platine.* Ces aiguilles détonent par la chaleur sans calcination.

*Borure.* — Selon Descostils, lorsqu'on fond du platine avec du borax et du charbon on obtient un culot dur, aigre, légèrement cristallin, qui contient une certaine quantité de bore.

*Silicium.* — Selon M. Boussingault, lorsqu'on chauffe fortement du platine avec du charbon qui contient de la silice, il se fond en se combinant avec une certaine quantité de silicium. Il est alors dur, cassant et grenu, et sa densité n'est que de 17,7 à 18,3. Quand on le traite par l'eau régale il se recouvre d'une gelée siliceuse.

*Hydrure.* — On croit que le platine et l'hydrogène peuvent se combiner ensemble quand ils se trouvent en contact l'un et l'autre à l'état naissant dans certaines circonstances.

Digitized by Google

## ARTICLE VII. — *Alliages.*

*Potassium.* — Le platine se combine facilement avec le potassium. Lorsqu'on traite la combinaison par l'eau, le potassium se dissout en s'oxidant, et le platine se sépare sous forme de paillettes noires que l'on croit être un hydrate, et qui s'enflamment à une chaleur bien inférieure au rouge.

*Molybdène, tungstène.* — Les alliages de platine et de *molybdène* ou de *tungstène* sont gris clair ou gris-noir, durs et cassans, à cassure grenue.

*Fer.* — On a chauffé au creuset brasqué, à 150° :

| | | |
|---|---|---|
| Platine..... | 0,248 — 1$^{at}$ | 0,476 — 1$^{at}$ |
| Fer..... | 0,752 — 10 | 0,524 — 4 |

Les deux mélanges se sont parfaitement fondus. Le premier culot a pesé 1,013; il y a donc eu 0,013 de carbone absorbé. Le second culot n'a pesé que 0,003 et n'a par conséquent pris que 0,003 de carbone. Les deux alliages se sont parfaitement aplatis sous le marteau avant de se rompre; leur cassure était grise, grenue ou un peu crochue. Ils se laissaient facilement limer, prenaient un beau poli, et leur nuance s'approchait plus de celle du platine que de celle du fer. — L'alliage formé de 1$^{at}$ de chaque métal ne se fond que difficilement à la température de 150° p. (*Voy.* page 217.)

*Cobalt.* — Le platine et le *cobalt* peuvent former des alliages fusibles.

*Nickel.* — Parties égales de platine et de *nickel* donnent un alliage fusible d'un jaune pâle, susceptible de prendre un beau poli, et magnétique.

*Cuivre.* — Il faut beaucoup moins de platine que d'argent pour altérer la couleur du cuivre; un vingt-sixième de platine lui donne une teinte rose sans altérer sa ductilité. Il y a des alliages de cuivre dont on se sert pour faire des miroirs de télescope, parce qu'ils sont susceptibles de recevoir un très beau poli. — Selon M. Hatchett, le platine allié au cuivre dans la proportion de un sixième environ,

Digitized by Google

lui donne la couleur de l'or, et le rend moins attaquable par les acides. — M. Cooper a annoncé qu'en fondant 7 p. de platine avec 16 p. de cuivre, ajoutant ensuite 1 p. de zinc métallique, on obtenait un alliage ductile de même couleur que l'or et inaltérable à l'air. — L'alliage composé de :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Platine. | 1215 | — | 1$^{at}$ | — | 0,605 |
| Cuivre. | 791 | — | 1 | — | 0,395 |

se fond à 150° en un culot malléable qu'on peut réduire en feuilles très minces au laminoir; mais ces feuilles sont raides et ne peuvent pas être pliées sans se casser. Cet alliage a absolument la même couleur que le platine.

*Antimoine.* — Tous les alliages de platine et d'*antimoine* sont cassans. Ils sont décomposés par le grillage; mais il est presque impossible d'en séparer les dernières traces de l'antimoine, qui suffisent pour aigrir le platine. — Lorsqu'on chauffe à 150° un mélange de

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Platine..... | 1215 | — | 1$^{at}$ | — | 100 | — | 0,274 |
| Antimoine.. | 3220 | — | 2 | — | 265 | — | 0,726 |

Il se volatilise de l'antimoine, et l'on obtient un alliage compacte, très cassant, à cassure lamelleuse, très éclatant, cristallin à la surface, d'un gris de platine moins blanc que l'antimoine, et qui contient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Platine..... | 0,31 | — | 100 |
| Antimoine.. | 0,69 | — | 222,5 |

*Étain.* — Les alliages qui contiennent moins de un neuvième d'*étain* sont un peu ductiles. Tous les autres sont cassans. — Celui qui est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Platine. | 1215 | — | 2$^{at}$ | 0,623 |
| Étain.. | 735 | — | 1 | 0,377 |

se fond à 150° en un culot compacte, extrêmement fragile, à cassure conchoïde éclatante, très dur et de même couleur que le platine.

*Zinc.* — Un cinquième de *zinc* rend le platine extrêmement fragile, et un vingtième de platine suffit pour détruire la malléabilité du zinc. Ces alliages sont décomposés



Digitized by Google

par une chaleur suffisamment élevée, et laissent du platine très dense.

*Bismuth.* — Les alliages de platine et de *bismuth* sont tous cassans. Ils sont aisément fusibles lorsque le bismuth y domine, et l'on peut en séparer une partie de ce métal par liquation. On ne peut pas les purifier complètement par la coupellation, parce que l'alliage perd sa fusibilité à une certaine époque de l'opération.

*Mercure.* — Le *mercure* n'a pas une grande affinité pour le platine. Cependant on peut obtenir l'amalgame en chauffant du mercure dans un vase au fond duquel on plonge des fils de platine extrêmement déliés. (Ces fils, quoique beaucoup plus denses que le mercure, se tiennent à la surface lorsqu'ils sont libres.) Mais on réussit mieux encore en triturant à une douce chaleur du platine en éponge avec du mercure. L'amalgame séparé de l'excès de platine par la peau de chamois est blanc et éclatant comme l'argent. Il est d'abord mou, et il adhère facilement au verre; mais il prend peu à peu de la consistance. Tout le mercure s'en sépare par la chaleur.

*Plomb.* — Les alliages de platine et de *plomb* sont cassans. On ne peut pas en séparer complètement le plomb par la coupellation. — L'alliage qui contient :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Platine..... | 1215 | — | $4^{at}$ | — | 0,633 |
| Plomb..... | 697 | — | 1 | — | 0,367 |

se fond à 150° en un culot très cassant, à cassure inégale, lamellaire et cristalline, d'un gris de platine et très éclatant.

*Argent.* (*Voy.* p. 800.)

*Or.* (*Voy.* p. 890.)

*Iridium.* — Les combinaisons de *platine* et d'*iridium* qui contiennent beaucoup de ce dernier sont peu malléables et cassantes. Mais lorsque la proportion d'iridium ne dépasse pas deux centièmes le platine peut être facilement travaillé, et il est beaucoup plus dur, plus raide et moins attaquable par les réactifs, et beaucoup plus propre que le platine pur pour confectionner les ustensiles de chimie.

Digitized by Google

## PALLADIUM.

### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Le *palladium* a été découvert par M. Wollaston en 1803. Ses propriétés ont été étudiées récemment par MM. Berzelius et Fischer. Découverte.

Il est d'un blanc-gris s'approchant plus de la couleur de l'argent que le platine. Il est malléable, et se travaille plus facilement que le platine. On en a fait des médailles. Il a peu d'élasticité quand il a été fondu. — Sa p. s. est de 11,3, et quand il a été laminé elle s'élève à 11,8. — Il ne se fond pas complètement à la plus haute chaleur de nos fourneaux, mais il s'agglutine, et l'on peut alors le marteler et le souder sur lui-même. Lorsqu'on chauffe le métal pulvérulent, avec du borax, il prend l'éclat métallique. Il se fond complètement au chalumeau à gaz oxigène, et si on le tient pendant quelque temps en fusion il entre en ébullition, et il brûle en lançant des étincelles brillantes. Caractères. Fusibilité.

On lui connaît deux degrés d'oxidation. — Lorsqu'on le chauffe, au contact de l'air, à la chaleur rouge, il devient bleu sans augmenter sensiblement de poids. Cette coloration disparaît à la chaleur blanche et par le contact de l'hydrogène; ce qui prouve qu'elle est due à un commencement d'oxidation. Le palladium en éponge devient rouge à 20° dans le gaz hydrogène, et à 120° dans le gaz oxide de carbone. — Ce métal ne décompose l'eau dans aucune circonstance. — L'acide nitrique concentré l'attaque et le dissout même à froid sans dégagement visible de gaz. La dissolution est beaucoup plus prompte lorsque l'acide contient du gaz nitreux. L'acide sulfurique et même l'acide muriatique concentré l'attaquent sensiblement à chaud. L'eau régale le dissout très facilement : la dissolution est un mélange de protochlorure et de nitrate, et contient aussi un peu de perchlorure. — Le palladium est attaqué, à la chaleur rouge, par un mélange de potasse et de nitre, mais beaucoup moins fortement que le platine; il se forme Air. Eau. Acides. Alcalis.



Digitized by Google

Sulfate de potasse. du protoxide. — Il l'est aussi par le sulfate acide de potasse, et il donne naissance à un sulfate double soluble dans l'eau.

Gazolites. Il se combine directement avec le soufre, le phosphore et l'arsenic : il y a incandescence au moment où la combinaison s'opère. — Le chlore gazeux l'attaque aisément. — La dissolution d'iode dans l'alcool le noircit, ce qui n'a pas lieu avec le platine. — C'est de tous les métaux celui qui Métaux. a le plus d'affinité pour le cyanogène. — Il s'allie avec tous les métaux, et il a particulièrement une affinité très grande pour le mercure. Lorsqu'il est en petite proportion il n'altère pas la ductilité des métaux malléables; mais en Atome. forte proportion il les rend souvent cassans. — Son atome pèse 665,84. Pd.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Caractères. 1°. Le *protoxide de palladium* est d'un noir-brun. Il a l'éclat demi métallique, et ressemble un peu au peroxide de manganèse. Il ne se dissout que difficilement dans les acides. Son hydrate est d'un brun foncé; il paraît contenir beaucoup d'eau, qu'on peut en chasser par une faible chaleur, sans le réduire. Il se dissout dans tous les acides à l'aide d'une ébullition plus ou moins prolongée; mais il est insoluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Composition. Il ne se réduit que par une calcination très forte. — Il est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Palladium. | 0,8694 | — | 100 | Pd |
| Oxigène... | 0,1306 | — | 35 | |

Préparation. On l'obtient, 1°. en décomposant le nitrate par une calcination ménagée; 2°. en chauffant au rouge naissant un mélange de sel de palladium et de carbonate alcalin. — On a l'hydrate en décomposant une dissolution de palladium par le carbonate de potasse en excès : on ne peut pas employer un alcali caustique, parce qu'il se précipiterait un sous-sel soluble dans un excès d'alcali.

Préparation. 2°. Le *peroxide* n'a pas encore pu être obtenu à l'état de pureté, mais seulement combiné avec de l'eau et une certaine quantité de potasse. Il se produit lorsqu'on ajoute de la po-

Digitized by Google

tasse ou un carbonate alcalin à une dissolution de perchlorure ; il peut se redissoudre dans un excès du précipitant, mais il s'en sépare spontanément sous forme gélatineuse. — Cet hydrate est couleur de terre d'ombre ; lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau il devient noir, et paraît se transformer en oxide anhydre. A une certaine température il perd rapidement son eau, et une partie de son oxigène se transforme en protoxide. L'hydrate humide se dissout dans tous les acides, quoique lentement ; les dissolutions sont d'un jaune pur. Avec l'acide muriatique étendu il se dégage du chlore ; avec l'acide concentré il se régénère un chloroplatinate potassique. — D'après la composition du perchlorure, on trouve que le peroxide doit contenir : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Palladium. | 0,7692 | — | 100 | $\dot{P}\dot{d}$. |
| Oxigène... | 0,2308 | — | 30 | |

§ 2. — Sels.

La plupart des combinaisons solubles de palladium sont d'un beau rouge, ou jaunâtres ou verdâtres.— Les alcalis ou leurs carbonates forment dans leurs dissolutions des précipités bruns solubles dans un excès du précipitant ; les liqueurs deviennent brunes. — L'ammoniaque y forme des précipités blancs rougeâtres qui se redissolvent dans un excès d'alcali sans colorer les liqueurs. — L'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates en précipitent des sulfures bruns insolubles dans les hydro-sulfates ; et lorsqu'elles ne contiennent qu'un dix-millième de palladium elles prènnent une teinte jaune décidée. — Le palladium est précipité à l'état métallique par le phosphore et par tous les métaux qui réduisent l'argent. — Il est précipité de la même manière par le protosulfate de fer et par l'acide sulfureux. — Le protonitrate de mercure le précipite en brun-noir ; le précipité a l'éclat métallique. — L'acide hydriodique se comporte avec les dissolutions de palladium comme avec les dissolutions de platine. — L'acide oxalique les réduit, mais en y formant d'abord un précipité d'oxalate jaune et fibreux. Les oxalates y produisent les mêmes précipités, mais qui ne se réduisent pas. — L'acide gallique ne les trouble pas. — Avec le proto-

Digitized by Google

chlorure d'étain et l'étain métallique il se forme des précipités bruns solubles à froid dans l'acide muriatique, qu'ils colorent en brun verdâtre, et qui, si l'on chauffe, se changent en palladium métallique. — Le cyanure de mercure en précipite tout le palladium à l'état de cyanure floconneux et d'un blanc jaunâtre, soluble dans un grand excès d'acide muriatique : dans les dissolutions ammoniacales le précipité est en paillettes cristallines incolores, et contient de l'ammoniaque. L'affinité du palladium pour le cyanogène est telle, que le cyanure se forme même avec les composés de palladium insolubles, quand on met ceux-ci en contact avec du cyanure de mercure humecté. Le prussiate jaune de potasse forme dans les dissolutions pures de palladium des précipités gélatineux d'un brun jaunâtre; mais pour peu qu'il y ait de fer, ces précipités verdissent, et les liqueurs deviennent d'un beau vert.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

Caractères. *Sulfures.* — 1°. Le *sulfure de palladium* préparé par *voie sèche* est d'un blanc bleuâtre métallique, à cassure lamelleuse brillante. Il se fond à la chaleur rouge; à une haute température il se réduit. Par le grillage il se transforme en un sous-sulfate de protoxide d'un rouge foncé, soluble dans l'acide muriatique, et réductible par une forte calcination. — Il correspond au protoxide, et il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Palladium. | 0,768 |
| Soufre.... | 0,232 |

Préparation. On l'obtient en chauffant dans une cornue de verre du palladium divisé ou du chlorure ammoniacal, avec du soufre.

2°. Les précipités de couleur marron que produisent l'hydrogène sulfuré ou les hydro-sulfates alcalins dans les dissolutions de palladium sont des sulfures qui correspondent aux oxides contenus dans ses dissolutions.

*Sulfate.* — Le *sulfate* obtenu en traitant le palladium par l'acide sulfurique concentré est d'un rouge jaunâtre. Quand la dissolution est saturée elle fournit par refroidissement un dépôt pulvérulent rouge de *sel neutre*. Ce sel est so-

Digitized by Google

luble dans l'eau, qu'il colore en jaune; mais il se sépare spontanément de la dissolution un sel basique d'un rouge très foncé, et qui n'est que très peu soluble.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphure.* — Le *phosphure de palladium* est fusible.

*Arséniure.* — L'*arséniure* est très cassant.

*Nitrate.* — Le *nitrate* est d'un rouge foncé. Par l'évaporation à siccité il donne une poudre rouge que l'on considère comme un sous-sel. Une chaleur faible suffit pour le changer en protoxide noir métalloïde.

Selon M. Fischer, il y a deux composés de *nitrate de palladium* et de *nitrate d'ammoniaque :* on obtient le premier en ajoutant au nitrate simple autant d'ammoniaque qu'il en faut pour redissoudre le précipité qui se forme d'abord, en évaporant jusqu'à cristallisation, et lavant avec un peu d'eau pour enlever l'excès de nitrate d'ammoniaque. — Ce sel double cristallise en longs prismes quadrangulaires ou en lamelles, transparens, brillans et absolument incolores. Il est soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, et insoluble dans l'alcool. L'acide nitrique colore ses dissolutions en jaune; l'acide muriatique y forme un précipité de chlorure double, jaune, fibreux, insoluble dans l'eau. Par la chaleur le nitrate ammoniacal détone faiblement, avec émission de lumière. Nitrates ammoniacaux.

On obtient un *nitrate ammoniacal basique* lorsqu'on traite à chaud par l'ammoniaque du nitrate de palladium évaporé à siccité; la liqueur contient le nitrate neutre précédent, et le sel basique reste non dissous. — Il est sous forme d'une poudre brune d'un éclat métallique, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, même bouillante. L'acide nitrique le dissout à chaud. Il est assez facilement soluble dans l'acide muriatique, et en évaporant on obtient le chlorure neutre ammoniacal cristallisé.

ARTICLE V. — *Composés chlorés.*

*Chlorures.* — Il y a deux *chlorures de palladium,* qui l'un et l'autre peuvent former diverses combinaisons avec les chlorures alcalins et métalliques.

Digitized by Google

Caractères. 1°. Le *protochlorure* est pulvérulent et verdâtre, et soluble dans l'eau, qu'il colore en vert. Ses combinaisons avec les autres chlorures sont en général très solubles dans l'eau, et même solubles dans l'alcool, et le plus souvent de couleur marron. — On obtient le chlorure simple en évaporant à siccité, à une douce chaleur, la dissolution de palladium dans l'eau régale. Ces dissolutions sont d'un brun-jaune, et renferment à la fois du nitrate, du protochlorure et un peu de perchlorure; mais toutes ces substances se transforment en protochlorure à la faveur de l'excès d'acide muriatique. — Ce chlorure contient :

Préparation.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Palladium. | 0,60 | — | 100 | $Pd\ Cl^2$ |
| Chlore.... | 0,40 | — | 66,7 | |

Caractères. Le *chlorure potassique* cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, ou en prismes d'un brun-vert isomorphe avec le chlorure de platine correspondant. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool à 0,84; en chauffant la dissolution alcoolique, la plus grande partie du palladium se réduit. L'acide sulfureux précipite le palladium à l'état métallique, de sa dissolution aqueuse. — Le chlorure potassique dissous dans l'ammoniaque en excès donne une liqueur incolore qui par évaporation fournit des cristaux incolores et une poudre jaune qui paraît être un composé de protoxide de palladium et d'ammoniaque. Le chlorure potassique renferme 1$^{at}$ de chaque chlorure, et ne contient pas d'eau.

En versant goutte à goutte une dissolution de chlorure de palladium dans une dissolution de potasse caustique, il se forme un *oxi-chlorure* probablement composé de 1$^{at}$ de potasse et de 1$^{at}$ de chlorure. Ce composé reste en dissolution.

Le *chlorure sodique* est déliquescent, et soluble dans l'alcool concentré.

Caractères. Le *chlorure ammoniacal* a les mêmes caractères et la même solubilité que le chlorure potassique. Sa dissolution dans l'eau donne des cristaux quadrangulaires ou hexagonaux. Sa dissolution dans l'alcool faible donne des prismes carrés d'un jaune verdâtre. Il est insoluble dans l'alcool fort. Lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque en quantité mé-

Digitized by Google

nagée il se forme un précipité cristallin en aiguilles ou en écailles flexibles, déliées, douces au toucher et d'un rose pâle. Ce précipité contient 0,40 à 0,42 de palladium, de l'ammoniaque et du chlore, dans des proportions qui n'ont pas été déterminées. Il est à peine soluble dans l'eau, même aiguisée d'acide; la liqueur est jaune; mais il se dissout sans altération dans l'acide muriatique bouillant et dans les acides forts. Les liqueurs sont d'un rouge-brun.

Si l'on verse de l'ammoniaque en excès dans une dissolution de chlorure simple de palladium, il se fait d'abord un précipité; mais l'excès d'ammoniaque le redissout, et la liqueur devient incolore. Cette liqueur tient en dissolution un *ammonio-chlorure* dont la formule est $Pd\,Cl^2 + NH^3$. — Si l'on évapore cette dissolution, ou si on la neutralise par de l'acide muriatique, il s'en sépare une poudre cristalline d'apparence fibreuse et d'un vert jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides muriatique et nitrique à chaud, et faiblement soluble dans l'ammoniaque. Par la calcination elle donne de l'ammoniaque, de l'acide muriatique, de l'azote, du sel ammoniac, et elle laisse un résidu de 0,50 de palladium métallique.

Le *chlorure barytique* cristallise en dendrites inaltérables à l'air, et qui grimpent le long des parois des vases.

Le *chlorure calcique* cristallise en prismes d'un brun clair, et déliquescens.

Le *chlorure magnésique* cristallise en aiguilles un peu déliquescentes.

Le *chlorure manganésique* est d'un brun presque noir, et cristallise en rhomboïdes qui diffèrent peu du cube, et non déliquescens.

Le *chlorure nickélique* est d'un brun verdâtre foncé, et cristallise en prismes presque carrés.

Le *chlorure zincique* est d'un brun-marron, et cristallise en rayons divergens déliquescens.

Le *chlorure cadmique* est d'une belle couleur marron, et cristallise en aiguilles fines non déliquescentes.

2°. Le *perchlorure de palladium* (chloride) ne peut pas Préparation.

Digitized by Google

être obtenu à l'état solide, mais seulement en dissolution en traitant l'hydrate de deutoxide par l'acide muriatique concentré; il reste ordinairement un petit dépôt de perchlorure potassique qui provient de l'alcali que l'oxide retient. — La dissolution est d'un jaune-brun très beau; elle sent le chlore, et si on l'évapore elle se change promptement en protochlorure. Elle forme avec les chlorures positifs des composés qui sont beaucoup plus stables. — Le perchlorure est composé de :

Caractères.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Palladium. | 0,409 | — | 100 | Pd Cl⁴ |
| Chlore.... | 0,591 | — | 50 | |

Caractères.

Le *perchlorure potassique* est d'un rouge de cinabre ou rouge-brun. Il cristallise en octaèdres réguliers comme le composé de platine qui lui correspond. Par la chaleur il perd du chlore et se change aisément en chlorure potassique. Il est très peu soluble dans l'eau, et la partie dissoute se décompose aussitôt en chlorure double et en chlore; la liqueur est jaune. Quand on le traite par l'eau bouillante il se dégage beaucoup de chlore; il se forme de l'acide muriatique, et il reste un oxide de palladium couleur de terre d'ombre. Il est tout-à-fait insoluble dans l'eau chargée d'un chlorure alcalin quelconque; mais il se dissout bien dans l'acide muriatique un peu étendu. L'ammoniaque le change en chlorure, avec dégagement d'azote. — Il contient 1 at de chacun des chlorures élémentaires. — On l'obtient en dissolvant le chlorure potassique dans l'eau régale et évaporant à sec; il se dégage du deutoxide d'azote, et le perchlorure double se dépose en cristaux microscopiques.

Composition.

Préparation.

On n'obtient pas de *perchlorure sodique* analogue au perchlorure potassique.

Le *perchlorure ammoniacal* est semblable au précédent et très peu soluble. On l'obtient en mêlant de l'ammoniaque à une dissolution de palladium dans l'eau régale, et évaporant à sec.

Digitized by Google

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

*Carbure.* — M. Wœhler a observé que quand on place du palladium dans la flamme d'une lampe à alcool, près de la mèche, il devient cassant et se recouvre d'une suie noire qui augmente continuellement : cette substance est du carbure de palladium.

*Cyanures.* — Le *cyanure* est réduit à la chaleur rouge. Il se dissout dans les cyanures alcalins.

Il y a un *cyanure* qui correspond au peroxide. Il est d'un rouge pâle, et devient promptement d'un blanc pur en abandonnant de l'hydro-cyanate d'ammoniaque.

### ARTICLE VII. — *Alliages.*

M. Fischer a remarqué qu'il se produit une très belle phosphorescence au moment où le palladium se combine avec des métaux facilement fusibles, tels que l'antimoine, l'étain, le zinc et le plomb, et que le même phénomène n'a pas lieu avec le cuivre, l'argent, l'or, etc. Il forme aussi beaucoup d'alliages, par *voie humide,* avec les métaux qui le précipitent de ses dissolutions.

Le *fer* et l'*étain* rendent le palladium cassant.

L'*alliage de cuivre* est jaunâtre, fragile et dur, mais attaquable par la lime.

L'*alliage de bismuth* est cassant et presque aussi dur que l'acier.

Le palladium s'amalgame très facilement; il a une telle affinité pour le *mercure*, qu'à la chaleur rouge il en retient 1$^{at}$ pour 2$^{at}$; cependant il l'abandonne en totalité à une forte chaleur blanche. Quand on précipite le palladium d'une dissolution par du mercure en excès, il se forme un amalgame composé de :

| | |
|---|---|
| Palladium. | 0,513 |
| Mercure... | 0,487 |

L'*alliage de plomb* est gris, très cassant et extrêmement dur. On peut le décomposer par la coupellation au chalumeau; il reste une masse spongieuse d'un blanc d'argent.

Digitized by Google

L'*alliage d'argent* est plus blanc que le palladium, plus dur que le platine et moins fusible que l'argent.

*Or* et *platine*. (*Voy.* ces métaux.)

## RHODIUM.

### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

Découverte. Le *rhodium* a été découvert en 1804, par M. Wollaston, dans le minerai de platine. Il l'a nommé ainsi parce qu'il produit beaucoup de dissolutions roses. — Il a une couleur blanche grisâtre peu différente de celle du palladium. On ne peut le forger ni à froid ni à chaud, et on le réduit aisément en poudre. Il est fort dur. Dans son état de plus grande contraction sa p. s. a été trouvée de 10,645. Il ne se fond ni ne se ramollit à la plus haute température. Il a deux oxides qui peuvent se combiner ensemble en plusieurs proportions.

Caractères.

Air. Le rhodium est inaltérable par l'air à la température ordinaire; mais lorsqu'on le chauffe au rouge il se grille assez rapidement, et il se change en un oxide intermédiaire entre le protoxide et le peroxide. — Il ne décompose jamais l'eau. — Il est inattaquable par les acides, même les plus forts, lorsqu'il est pur. L'eau régale ne l'attaque pas sensiblement non plus; mais il devient soluble dans ce réactif quand il est allié avec certains métaux tels que le cuivre, le bismuth, le plomb ou le platine; l'argent et l'or ne produisent pas le même effet. — Il est attaqué à la chaleur rouge par les alcalis caustiques et par le nitre, et mieux encore par un mélange de ces deux substances; il se forme du peroxide qui se combine avec l'alcali. — Le sulfate acide de potasse l'oxide également; il se dégage de l'acide sulfureux, et si la chaleur n'est pas trop forte on obtient du sulfate double soluble dans l'eau.

Eau. Acides. Alcalis. Sulfate de potasse.

Gazolites. Il peut se combiner directement avec le soufre, le phosphore et l'arsenic. — Lorsqu'on le chauffe dans le chlore il l'absorbe promptement, augmente de volume et se change en une poudre d'un rose pâle qui est un chlorure composé de $2^{at}$ de métal et de $5^{at}$ de chlore. Ce sublimé

Digitized by Google

est accompagné d'une très petite quantité d'un sublimé jaune et rouge foncé, et d'un autre sublimé gris-blanc. — Selon M. Wollaston, il s'allie avec tous les métaux, excepté le mercure. — Son atome pèse 651,40. R. Métaux. Atome.

ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

§ 1er. — Oxides.

Les *oxides* de rhodium sont réduits par une chaleur plus ou moins élevée. Le suif les réduit avec détonation. Le gaz hydrogène les réduit à la température ordinaire, avec production de chaleur. Caractères.

1°. Le *protoxide* ou *oxidule* n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, mais il se trouve fréquemment combiné avec le peroxide; il a grande tendance à se décomposer, par l'action des acides, en métal et en peroxide. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium. | 0,867 | — | 100 | $\dot{R}$ |
| Oxigène. . | 0,133 | — | 15,4 | |

2°. Il est presque impossible d'obtenir le *peroxide* ou *oxide* anhydre, parce qu'il abandonne facilement une partie de son oxigène par la chaleur. Cet oxide est noir; son hydrate est d'un gris-brun verdâtre. Il retient fortement l'eau qu'il contient : on ne peut en séparer les dernières portions que par l'action d'une chaleur rouge soutenue pendant une heure; et si la température a été bien ménagée, le résidu est du peroxide anhydre. Il donne une dissolution jaune avec l'acide muriatique à froid; mais si l'on fait bouillir, la dissolution devient rouge, parce qu'elle se change en perchlorure. — L'hydrate de peroxide peut se combiner avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque. — L'ammoniure est pulvérulent, d'un jaune-citron, et insoluble dans l'eau; il se réduit par la chaleur, sans décrépitation, avec dégagement d'eau et d'azote; l'acide muriatique le dissout, et il en résulte une liqueur jaune qui paraît être un mélange d'hydro-chlorate de rhodium et d'hydro-chlorate d'ammoniaque; mais par l'évaporation cette liqueur devient rouge en se transformant en chlorure double. — L'hydrate de peroxide renferme 0,066 d'eau, et le per- Caractères. Ammoniaque.

Digitized by Google

Composition. oxide contient.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium | 0,813 | — | 100 | $\dddot{R}$ |
| Oxigène. . | 0,187 | — | 23,1 | |

Préparation. On obtient l'hydrate, 1°. en chauffant du rhodium métallique avec de la potasse et du nitre, et traitant la matière brune qui en résulte par une grande quantité d'eau ou par un peu d'acide muriatique; dans le premier cas il retient toujours un peu de potasse; 2°. ou en ajoutant à une dissolution de perchlorure potassique un petit excès de carbonate de potasse ou de soude, et abandonnant la liqueur à une évaporation spontanée; il est alors gélatineux et retient en combinaison une certaine quantité d'alcali. Il se dissout bien dans les acides à l'aide de la chaleur, et produit des sels doubles qui sont jaunes.

3°. Lorsqu'on chauffe au-dessous de la chaleur rouge, dans une cornue, du perchlorure potassique avec du carbonate de soude, il se dégage de l'acide carbonique et une petite quantité d'oxigène, et il se forme un oxide qui Composition doit être composé de 1$^{at}$ de protoxide et de 3 à 4$^{at}$ de peroxide. L'oxide qui se produit par l'action de la potasse et du nitre sur le rhodium a la même composition; mais il est décomposé par la potasse, qui ne se combine qu'avec le peroxide.

4°. En faisant bouillir le chlorure $R^2$ $Cl^5$ avec de la potasse caustique, il se forme un oxide gélatineux d'un jaune mêlé de brun et de gris, soluble à froid dans l'acide muriatique, qu'il colore en jaune, et décomposé à chaud par le même acide en protochlorure rouge insoluble, et en perchlorure qui colore la liqueur en rouge. Cet oxide se dissout aussi en petite quantité dans la potasse, qu'il Composition. colore en jaune. — Il est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium. | 0,84 | — | 100 | $\dddot{R} + 2\,\dot{R}$ |
| Oxigène. . | 0,16 | — | 19,26 | |

5°. Enfin quand on oxide le rhodium très divisé, par le grillage, il se change en une poudre noire matte qui est Composition. composée de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium. | 0,846 | — | 100 | $\dddot{R} + 3\,\dot{R}$ |
| Oxigène. . | 0,154 | — | 18,4 | |

Digitized by Google

§ 2. — Sels.

Les dissolutions de rhodium qui renferment le peroxide sont d'un jaune-citron ; celles qui contiennent les deux oxides sont d'un vert foncé. — Le rhodium en est précipité par l'hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure d'un brun un peu moins foncé que le sulfure de platine. On reconnaît au moyen de ce réactif un deux-millième de rhodium dans une liqueur. — Il est précipité à l'état métallique par le fer, le zinc et plusieurs autres métaux. — Les dissolutions ne sont pas troublées par le protosulfate de fer, et ne sont pas décolorées par l'acide sulfureux. — Elles sont précipitées, partiellement seulement et au bout d'un certain temps, par les alcalis et les carbonates alcalins. — L'étain, le protochlorure d'étain et l'iodure de potassium forment dans ces dissolutions des précipités d'un brun jaunâtre, et les colorent en jaune ou en brun ; ces réactifs peuvent constater la présence de un quinze-millième de rhodium. — Les chlorures alcalins, le prussiate de potasse jaune et la décoction de noix de galle n'y font aucun précipité.

ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* — 1°. Le *sulfure* préparé par *voie sèche* en chauffant du soufre avec du rhodium en poudre, ou avec du chlorure ammoniacal, est métallique, d'un blanc bleuâtre, cassant. On peut l'obtenir parfaitement fondu en le chauffant au feu de forge. Il se décompose par le grillage ; à la chaleur rouge il reste de l'oxide de rhodium, et à une température plus élevée on a du rhodium métallique aggloméré. Il est inattaquable par l'acide nitrique. — Selon Vauquelin, il renferme 0,20 de soufre. Composition.

2°. Les sulfures obtenus en mêlant les dissolutions de rhodium avec un hydro-sulfate alcalin sont bruns ; par dessiccation à l'air ils deviennent noirs et s'imprègnent d'acide sulfurique. L'acide nitrique les dissout et les convertit en sulfates de peroxide. Ils sont insolubles dans les hydrosulfates.

*Sulfates.* — Le *sulfate de peroxide* est jaune et so-

Digitized by Google

luble. Lorsqu'on ajoute du nitrate de baryte à sa dissolution il se forme un précipité brun jaunâtre, composé de sulfate de baryte et d'oxide de rhodium, et il reste une certaine quantité de cet oxide dans la dissolution. L'acide muriatique sépare la plus grande partie de l'oxide de rhodium du sulfate de baryte, mais non pas la totalité. Le sulfate de rhodium se combine en plusieurs proportions avec le sulfate de potasse.

Sels potassiques.

On obtient une de ces combinaisons en décomposant le perchlorure potassique par l'acide sulfurique. Le sel qui se forme est d'un jaune foncé et très peu soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune.

On a un autre sel double en abandonnant à lui-même le mélange d'une dissolution de perchlorure potassique et d'acide sulfureux; la couleur rouge de la dissolution s'affaiblit peu à peu, et il se dépose une poudre d'un jaune pâle, qui après avoir été bien lavée et bien séchée, est blanche, et dont la composion est représentée par la formule $\dot{K}\dot{S} + \dot{R}\dot{S}$. Ce sel est insoluble dans l'eau, mais un peu soluble dans l'acide sulfurique, qu'il colore en jaune. La potasse caustique bouillante le décompose et en sépare de l'hydrate de peroxide jaune. Par la chaleur il se transforme en un mélange de sulfate de potasse et de peroxide de rhodium, avec dégagement d'acide sulfureux. Les eaux-mères du sulfate double donnent avec le sous-carbonate de soude un oxide gélatineux d'un vert-jaune foncé, et la la liqueur filtrée, qui est légèrement verte, paraît contenir du protoxide produit par l'action de l'acide sulfureux.

On a un troisième sulfate de rhodium potassique en chauffant au creuset, avec précaution, du rhodium en poudre avec du sulfate acide de potasse. Pour éviter la déperdition trop prompte de l'acide sulfurique, il faut tenir le creuset couvert; il est bon même d'ajouter de temps en temps un peu d'acide sulfurique pour remplacer celui qui se dégage ou qui se décompose. La masse fondue est, tant qu'elle est chaude, rouge et transparente si elle contient peu de rhodium, noire et opaque si elle en est

Digitized by Google

saturée; mais refroidie, elle est d'un jaune plus ou moins foncé; elle se dissout lentement dans l'eau f., et promptement dans l'eau b. La liqueur est jaune; les alcalis caustiques et l'hydrogène sulfuré n'en séparent pas la totalité du rhodium. Pour décomposer complètement ce sel il faut le faire rougir avec du carbonate de soude ou de potasse, laver d'abord avec de l'eau f., puis avec de l'acide muriatique, et enfin une seconde fois avec de l'eau. L'oxide qui reste est très pur.

ARTICLE IV. — *Composés phosphorés, arséniés* et *azotés.*

*Phosphures, arséniures.* — Les *phosphures* et les *arséniures* de rhodium sont fusibles. On peut les décomposer par le grillage; mais ils ne sont pas solubles dans les acides.

*Nitrate.* — Le *nitrate de peroxide* est soluble et d'un jaune pur. Par l'évaporation il se prend en une masse sirupeuse jaune.

ARTICLE V. — *Composés chlorés.*

1°. Le *protochlorure* est pulvérulent, d'un gris-rouge ou d'un violet sale; il s'agglomère par la dessiccation, et supporte l'action d'une douce chaleur sans se décomposer. Il est insoluble dans l'eau. — Il contient : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium. | 0,598 | — | 100 | $RCl^2$ |
| Chlore... | 0,402 | — | 68 | |

On l'obtient en traitant l'oxide de rhodium $\dot{R} + 2\dot{R}$, humide, par l'acide muriatique. La liqueur renferme du perchlorure.

2°. Le *perchlorure* ou *chloride* est d'un brun-noir. Il est très soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge, et ne cristallise pas. Il supporte une très forte chaleur sans se décomposer, et ne perd pas sa solubilité. L'eau régale lui fait prendre une couleur rouge plus belle et plus foncée, mais sans l'altérer. Il forme avec les chlorures alcalins des composés d'un rouge très beau et très intense. — Il est composé de : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rhodium. | 0,495 | — | 100 | $RCl^3$ |
| Chlore... | 0,505 | — | 102 | |



Digitized by Google

Préparation. Pour l'avoir pur on précipite la potasse du perchlorure potassique par l'acide fluorique silicé, on évapore à sec, on reprend par l'eau, on évapore de nouveau, on reprend par l'oxide muriatique, et l'on évapore une troisième fois pour chasser les dernières traces d'acide fluorique qui pourraient y rester.

Le *perchlorure potassique* est d'un beau rouge, soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool à 0,84. — Il est composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Rhodium..... | 0,2897 |
| Chlore..... | 0,2953 |
| Chlorure de potassium.... | 0,4150 |

Sa formule est $K\,Cl^2 + R\,Cl^3 + \dot{H}$. Il contient 0,0475 d'eau. — On l'obtient pur en chauffant dans un courant de chlore un mélange de rhodium métallique et de chlorure de potassium, et lavant avec de l'alcool faible pour enlever l'excès du chlorure alcalin. Préparation.

Le *perchlorure sodique* cristallise en rhomboïdes de 75°, d'un très beau rouge. Il est très soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool à 0,84. Il se fond dans son eau de cristallisation, puis se dessèche en perdant un peu de chlore. — Il est composé de : Composition.

| | |
|---|---|
| Rhodium..... | 0,2697 |
| Chlore..... | 0,2748 |
| Chlorure de sodium..... | 0,4555 |

Sa formule est $3N\,Cl^2 + 2R\,Cl^3 + 18\dot{H}$. Il contient 9,2952 d'eau.

Le *perchlorure ammoniacal* est d'un rouge de rubis superbe et très intense. Il colore sensiblement dix mille fois son poids d'eau. Il cristallise bien dans des liqueurs acides; mais quand on le traite par l'alcool, qui lui enlève cet excès d'acide, il devient moins soluble dans l'eau et incristallisable; cependant il reste toujours très soluble dans l'eau acide. Lorsqu'on chauffe sa dissolution dans l'eau, la couleur passe du rouge pourpre au brun. Ce chlorure se réduit facilement par calcination, et laisse 0,28 à 0,29 de rhodium.

Si l'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de

Digitized by Google

perchlorure ammoniacal, il s'y fait un précipité d'*ammoniure* d'un beau jaune-citron, et la liqueur, qui est également jaune, donne par évaporation un dépôt jaune à peu près insoluble dans l'eau, qui paraît être un *oxi-chlorure*.

3°. Lorsqu'on fait chauffer du rhodium dans du chlore gazeux, le chlorure qui se forme principalement est du chlorure intermédiaire $R^2 Cl^5$ ou $R Cl^2 + R Cl^3$. — Ce chlorure est pulvérulent, d'un rose pâle, volatil, insoluble dans l'eau et dans l'acide muriatique, inattaquable par la potasse à froid, mais décomposé par cet alcali à la température de l'ébullition.

### ARTICLE VI. — *Alliages.*

Le rhodium fond très bien avec trois fois son poids de *cuivre*, de *bismuth* ou de *plomb*, et les alliages qui en résultent sont entièrement solubles dans l'eau régale.

L'alliage composé de 2 p. de plomb et 1 p. de rhodium est fusible, et sa densité est de 11,3, peu différente de celle du plomb.

On n'a pas encore pu amalgamer le rhodium. Il forme avec l'*argent* des alliages bien malléables.

*Alliages d'or.* (Voy. *Or*, p. 891.)

## IRIDIUM.

### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

L'*iridium* a été découvert en 1803, simultanément par Smithson Tennant, et par Collet-Descostil. Tennant lui a donné le nom d'*iridium*, à cause de la variété des couleurs qu'il communique à ses dissolutions. — Lorsqu'il a été préparé en réduisant son oxide par le gaz hydrogène il ressemble absolument au platine en éponge. On peut l'obtenir en masse agglomérée en comprimant très fortement son oxide dans un morceau de papier, et le calcinant ensuite très fortement. Dans cet état il prend le poli sous le frottement des corps durs, et sa p. s. est de 15,683. Il est dépourvu de malléabilité et très dur : on ne peut ni le fondre ni le ramollir, et il est fixe. Il a quatre degrés d'oxidation déterminés, et en outre le protoxide et le deu-

Découverte.

Caractères.



Digitized by Google

toxide se combinent entre eux, probablement en plusieurs proportions.

Air. L'iridium en masse n'est ni oxidé par le grillage ni attaqué par les acides; mais l'iridium pulvérulent est oxidé Acides. par l'air à la chaleur rouge, et il est sensiblement attaqué par l'eau régale : lorsqu'il est allié avec le platine et avec quelques autres métaux il est très fortement attaqué par Alcalis. cet acide, qui le dissout. — Il s'oxide lorsqu'on le chauffe avec un alcali fixe caustique au contact de l'air, ou avec un mélange d'alcali et de nitre, même dans des vases fermés; il se change en deutoxide, qui se combine avec l'alcali. — Le sulfate acide de potasse l'oxide facilement, mais ne forme pas avec lui de combinaison soluble dans l'eau.

Gazolites. L'iridium chauffé dans la vapeur de soufre ou de phosphore en absorbe une grande quantité, mais ne s'en sature pas entièrement. — Le chlore gazeux le transforme en Métaux. protochlorure. — Il s'allie avec la plupart des métaux à la chaleur blanche. Il a une affinité très grande pour l'osmium; il est isomorphe avec ce métal, avec le platine et avec le palladium. — Son atome pèse 1233,26. Ir.

### ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

#### § 1er. — Oxides.

Les *oxides d'iridium* sont complètement réduits par une forte chaleur blanche. Ils détonent avec les combustibles, et la plupart sont réduits à froid par le gaz hydrogène.

Caractères. 1°. Le *protoxide* ou *oxidule* est pulvérulent, noir, très pesant, irréductible à la chaleur rouge et inattaquable par les acides, même bouillans. Son hydrate est d'un gris verdâtre. Il abandonne toute son eau à la chaleur rouge. Il est soluble à chaud dans les acides, qu'il colore en vert pâle; et à l'état naissant il est sensiblement soluble dans les alcalis, auxquels il communique une couleur jaune.

Composition. — L'oxide est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Iridium. | 0,925 | — | 100 | Ir |
| Oxigène. | 0,075 | — | 8,107 | |

Digitized by Google

On a l'hydrate en précipitant un chlorure double par un carbonate alcalin sans excès, et l'oxide anhydre en faisant bouillir le même chlorure avec de la potasse caustique en faible excès. On lui enlève le peu d'alcali qu'il retient, en le traitant par un acide. Préparation.

2°. Le *deutoxide* ou *sesquioxidule* est d'un noir bleuâtre, réductible à la température de la fusion de l'argent, inattaquable par les acides et par le sulfate acide de potasse. Son hydrate est d'un brun foncé et soluble dans les acides, qu'il colore en rouge de sang. — L'oxide contient : Caractères. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Iridium. | 0,892 | — | 100 | $\dddot{Ir}$ |
| Oxigène. | 0,108 | — | 12,19 | |

C'est de tous les oxides d'iridium celui qui a le plus de tendance à se produire. — Il se forme quand on grille le métal ou quand on le chauffe soit avec de la potasse, soit avec du nitre; dans ce dernier cas il se combine avec l'alcali, et la combinaison, d'un jaune-brun, se dissout dans l'eau tiède; mais si on la fait bouillir ou si on l'étend avec de l'eau froide, tout l'oxide s'en précipite. On le prépare en chauffant au rouge du tritochlorure potassique avec du carbonate de potasse, lavant d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de l'eau contenant du sel ammoniac, parce que l'eau pure le fait passer à travers les filtres, et enfin avec un peu d'acide muriatique, pour qu'il ne retienne pas de potasse. On a l'hydrate en précipitant les deutochlorures simple ou double par leur alcali. Si l'on employait l'ammoniaque, le précipité en retiendrait, et détonerait par la chaleur. Préparation.

3°. Le *tritoxide* ou *oxide* ne peut pas être obtenu à l'état isolé, parce qu'il est très soluble dans les alcalis et dans leurs carbonates; mais on connaît des sels qui le renferment; ces sels sont d'un jaune brunâtre. Il existe d'ailleurs un chlorure qui lui correspond. — Il doit contenir : Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Iridium. | 0,86 | — | 100 | $\ddot{Ir}$ |
| Oxigène. | 0,14 | — | 16,21 | |

4°. Le *peroxide* ou *sesquioxide* n'a pas été obtenu isolément : on le connaît à l'état d'hydrate retenant un peu

Digitized by Google

d'alcali. Il est alors gélatineux, d'un brun jaunâtre ou verdâtre, et tout-à-fait semblable par ses propriétés au peroxide de rhodium. Il se dissout dans l'acide muriatique; la dissolution est d'abord jaune; mais si on la rapproche elle devient rouge, parce que l'hydro-chlorate se change en chlorure. — On l'obtient en précipitant le perchlorure potassique par un carbonate alcalin. — L'oxide est composé de :

Préparation.

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Iridium. | 0,804 | — | 100 | $\dot{\dot{\dot{I}}}r$ |
| Oxigène. | 0,196 | — | 24,32 | |

5°. *Oxide bleu.* — Les dissolutions d'*iridium* prennent dans un grand nombre de circonstances une belle couleur bleue qu'elles doivent à un oxide particulier que l'on considère comme un composé de protoxide et de deutoxide. Cet oxide est soluble dans les acides et dans les alcalis, qu'il colore en bleu ou en pourpre. — Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à verser de l'ammoniaque dans une dissolution de tritochlorure potassique, et à rapprocher doucement jusqu'à ce que la liqueur n'exhale presque plus l'odeur ammoniacale; si l'on évaporait jusqu'à siccité, l'oxide ne serait pas bleu. — Selon Vauquelin, l'alumine et l'oxide bleu ont beaucoup d'affinité l'un pour l'autre, et il se pourrait que les saphirs fussent colorés par cet oxide. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'iridium qui contient de l'alumine, il s'y fait un dépôt d'un bleu violet très intense qui contient de l'alumine et de l'iridium.

Préparation.

## § 2. — Sels.

Les dissolutions d'iridium peuvent présenter absolument toutes les couleurs. Le protochlorure est vert sale, le deutochlorure et le tritochlorure sont rouge foncé, fauve ou jaune, selon le degré de concentration des liqueurs. Lorsqu'elles sont mêlées avec des dissolutions d'oxide bleu elles sont vertes. Le perchlorure est rose. Enfin le deutochlorure et le perchlorure mêlés avec une grande proportion de protochlorure ou de sel de protoxide, donnent des dissolutions bleues ou pourpres. Une même dissolution peut passer par toutes les nuances de couleur en absorbant ou en perdant de l'oxigène.

Digitized by Google

— Beaucoup de corps désoxigénans ramènent les dissolutions d'iridium à ne contenir que du protoxide ; alors si elles sont très étendues elles paraissent incolores, autrement elles sont d'un jaune verdâtre. — L'ammoniaque, l'acide sulfureux, la noix de galle, le protosulfate de fer, le prussiate de potasse jaune, le fer, le zinc, l'étain et le protochlorure d'étain produisent cet effet. — Il en est de même de l'hydrogène sulfuré, à moins qu'il ne soit employé en excès, auquel cas il précipite l'iridium à l'état de sulfure. — Le fer, le zinc, l'étain et plusieurs autres métaux précipitent complètement l'iridium à l'état métallique au bout d'un certain temps.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

L'*hydrogène sulfuré* en excès forme dans toutes les dissolutions d'iridium des précipités qui sont des sulfures correspondant aux oxides ou aux chlorures dissous. Dans les dissolutions de peroxide ou de perchlorure le précipité ne se forme qu'au bout d'un certain temps, et seulement à l'aide d'une température d'au moins 60°. Ces précipités sont bruns jaunâtres ou noirs ; ils s'oxident rapidement à l'air, mais sans devenir acides. Ils se dissolvent sensiblement dans l'eau pure, à laquelle ils communiquent une couleur rousse. Ils sont tous complètement solubles dans l'acide nitrique, même à froid : on peut par ce moyen les séparer du sulfure de platine, qui ne se dissout dans cet acide qu'à l'aide de la chaleur. Lorsque le sulfure est employé en excès il se forme un sulfate de protoxide d'un vert foncé, ou un sulfate de deutoxide qui est brun ou rouge ; quand au contraire l'acide est en excès, et surtout si l'on chauffe, on obtient du sulfate de tritoxide, et la liqueur est d'un jaune-orange. Les sulfures d'iridium, humides lorsqu'ils sont très sulfurés, se dissolvent dans les alcalis ainsi que dans les carbonates et dans les hydro-sulfates alcalins. Les dissolutions sont d'un brun foncé.

Préparation.

Caractères.

Quand on chauffe en vase clos les sulfures d'iridium obtenus par la *voie humide*, ils abandonnent une cer-

Digitized by Google

taine quantité de soufre et se transforment en un sulfure métallique semblable à de la galène, et qui paraît correspondre au deutoxide par sa composition. Par le grillage il se convertit en sous-sulfate de protoxide pulvérulent et brun. L'acide nitrique ne l'attaque pas; mais il se dissout bien dans l'eau régale. — On peut encore obtenir un sulfure d'iridium en chauffant un mélange de chlorure ammoniacal et de soufre. Il est pulvérulent et noir.

### ARTICLE IV. — *Composés phosphorés.*

Le *phosphure d'iridium* ressemble au platine; il se transforme par le grillage en phosphate de protoxide mêlé d'iridium métallique.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés.*

Caractères. 1°. Le *protochlorure* est pulvérulent, d'un vert foncé, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide muriatique, qu'il colore en vert, et inaltérable par l'eau régale. Il forme avec les chlorures de potassium et d'ammoniaque des composés verdâtres, solubles et cristallisables, qui renferment 1$^{at}$ de chaque chlorure. — Il est composé de :

Composition.

| | | |
|---|---|---|
| Iridium. | 0,736 | Ir Cl$^{2}$ |
| Chlore. . | 0,264 | |

Préparation. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur de l'iridium très divisé et chauffé au rouge naissant.

Caractères. 2°. Le *deutochlorure* est noir, incristallisable et déliquescent. Ses dissolutions dans l'eau sont d'un noir tirant au jaune. Mêlé avec du chlorure de potassium ou d'ammoniaque en proportion convenable, il donne des chlorures doubles, incristallisables, très solubles; mais non déliquescens. Si l'on ajoute les chlorures en excès, et si l'on chauffe, il se forme des chlorures d'iridium doubles qui restent dans la liqueur et la colorent en vert sale, et il se dépose des tritochlorures doubles noirs. Le chlorure de sodium ne détermine pas la même décomposition. — On l'obtient en traitant par l'acide muriatique de l'oxide d'iridium

Préparation.

préparé par le nitre, et dont on a séparé toute la potasse par le moyen de l'acide nitrique.

3°. Le *tritochlorure* est soluble dans l'eau. Les dissolutions sont d'un jaune rougeâtre. Il est difficile de l'avoir pur. — On le prépare en décomposant le tritochlorure ammoniacal par le chlore, ou en dissolvant le métal dans l'eau régale. Il forme des composés bien définis avec les chlorures alcalins. Préparation.

Le *tritochlorure potassique* cristallise en octaèdres réguliers comme le chlorure potassique de platine auquel il correspond. Il paraît noir, mais sa poussière est rouge. Il est soluble dans l'eau pure, il la colore en rouge très intense; mais il ne se dissout pas dans l'eau qui contient un chlorure. Il ne se dissout pas non plus dans l'alcool. — Sa composition est exprimée par la formule $KCl^3 + IrCl^4$ Composition.

H. — On le prépare en faisant passer du chlore sur un mélange d'iridium et de chlorure de potassium, lavant avec de l'eau employée à petites doses pour enlever l'excès de chlorure alcalin, dissolvant dans l'eau bouillante et évaporant en ajoutant un peu d'eau régale, parce qu'il a grande tendance à se transformer en deutochlorure. Préparation.

Le *tritochlorure sodique* ressemble au composé précédent; mais il cristallise en prismes carrés.

Le *tritochlorure ammoniacal* cristallise en octaèdres comme le composé potassique. Il est soluble dans 20 p. d'eau f. Sa couleur est si intense qu'une partie suffit pour colorer en rouge 40,000 p. d'eau. Il est quatre fois aussi colorant que le chlorure ammoniacal de rhodium. Il n'en faut qu'une très petite quantité pour donner au chlorure double de platine une teinte briquetée prononcée. Selon M. Lampadius, on peut le réduire complètement en le faisant bouillir avec du platine en éponge, évaporant à sec, et reprenant par l'eau autant de fois que cela est nécessaire. — Il se forme lorsque après avoir dissous du minerai de platine dans l'eau régale on ajoute du sel ammoniac à la dissolution, etc.

4°. Le *perchlorure* desséché se présente en masse fendillée tombant en poudre grossière noire, mais d'un Caractères.

Digitized by Google

rouge foncé sur les bords, déliquescent et très soluble, ses solutions concentrées sont noires et paraissent rouges sur les bords : lorsqu'elles sont étendues, leur couleur est jaune-orange ou fauve. Il se combine avec les chlorures alcalins. — Il correspond au peroxide. — On l'obtient en traitant par l'eau régale très concentrée l'oxide d'iridium préparé avec l'iridium et le nitre, et lavé avec de l'eau et de l'acide nitrique, et évaporant la dissolution à une température de 40°. Pour peu que la chaleur soit élevée, il se décompose et se transforme en partie en deutochlorure.

Préparation.

Le *perchlorure potassique* cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par un biseau, bruns et transparens. Il est soluble dans l'alcool à 0,84. L'hydrogène sulfuré n'en précipite l'iridium qu'au bout d'un certain temps. — Il est composé de :

Composition.

| | |
|---|---|
| Iridium..... | 0,239 |
| Chlore..... | 0,242 |
| Chlorure de potassium..... | 0,519 |

Sa formule est $3KCl^2 + IrCl^6$.

### ARTICLE VI. — *Composés carbonés.*

Caractères.

*Carbure.* — Le *carbure d'iridium* est pulvérulent, noir, et tache les doigts comme de la suie. Il brûle au rouge comme de l'amadou et laisse de l'iridium métallique. — Il contient :

Composition.

| | |
|---|---|
| Iridium... | 0,8017 |
| Carbone... | 0,1982 |

Préparation.

Il se forme peu à peu en plaçant de l'iridium métallique au milieu de la flamme d'une lampe à alcool.

### ARTICLE VII. — *Alliages.*

L'*iridium* en s'alliant aux métaux ductiles diminue peu leur ductilité et leur communique de la raideur et une grande dureté. On ne peut préparer ces alliages qu'à une très haute température. Beaucoup de métaux rendent

l'iridium soluble dans l'eau régale, mais non pas dans l'acide nitrique.

L'alliage composé de : *Cuivre.*

| | |
|---|---|
| Iridium... | 0,20 |
| Cuivre.... | 0,80 |

est d'un rouge pâle à l'extérieur ; mais il devient blanc sous la lime. Il est ductile, mais plus dur que le cuivre, et il se fond à la chaleur blanche. *Étain.*

L'alliage composé de :

| | |
|---|---|
| Iridium... | 0,20 |
| Étain..... | 0,80 |

est d'un blanc mat, malléable et cristallisable. Il se fond à la chaleur blanche.

L'alliage composé de : *Plomb.*

| | |
|---|---|
| Iridium... | 0,11 |
| Plomb.... | 0,89 |

est plus blanc que le plomb, plus dur et malléable. Il se fond à la chaleur blanche. L'acide nitrique en sépare le plomb et laisse l'iridium pur. Quand on le coupelle, l'iridium reste sous forme d'une poudre grossière de couleur foncée.

L'iridium s'allie avec l'argent sans altérer sa couleur. *Argent.* Nous avons déjà dit qu'il a une très grande affinité pour l'osmium. *Osmium.*

## OSMIUM.

### ARTICLE PREMIER. — *Métal.*

L'*osmium* a été découvert en 1803, par M. Tennant, dans les minerais de platine ; il l'a nommé ainsi à cause de l'odeur très forte que répand son peroxide. Ce métal a, par l'ensemble de ses propriétés, la plus grande analogie avec l'iridium. Ses combinaisons analogues ont les mêmes formes cristallines. *Découverte.*

L'osmium précipité de ses dissolutions est quelquefois floconneux et bleuâtre ; mais lorsque le dépôt a été lavé et desséché, il est pulvérulent, noir ou d'un gris très foncé *Caractères.*

Digitized by Google

et mat. L'osmium préparé par *voie sèche* à une haute température a aussi cet aspect. Sous le frottement des corps durs il prend l'éclat métallique et une couleur grise tirant sur le bleu. Sa p. s. est alors de 7 environ; mais l'osmium qui a été obtenu en chauffant au rouge un mélange de vapeur d'acide osmique et de gaz hydrogène, est cohérent, doué de l'éclat métallique et d'un gris de platine tirant sur le bleu. Dans cet état on peut le réduire en feuilles qui sont légèrement flexibles et élastiques, quoiqu'il soit très facile de le réduire en poudre; et sa p. s. est de 10 environ. — L'osmium est absolument infusible et fixe. Il forme quatre oxides distincts, dont plusieurs paraissent être susceptibles de se combiner entre eux.

Air. Il ne s'altère pas dans l'air à la température ordinaire : on peut même le chauffer dans le gaz oxigène jusqu'à la température de 100°, sans qu'il absorbe ce gaz; mais lorsqu'on le chauffe au rouge il brûle facilement dans l'air, surtout lorsqu'il a été obtenu par *voie humide*, et il se transforme en peroxide ou acide osmique qui se volatilise. — L'osmium fortement calciné est inattaquable par les acides; mais quand il n'a été que desséché il est oxidé lentement par l'acide nitrique faible, et très rapidement par l'acide nitrique concentré, et il se transforme en acide osmique qui se volatilise. L'acide nitrique fumant est son meilleur dissolvant. Il se dissout promptement aussi dans l'eau régale; mais cet acide n'agit que par l'acide nitrique qu'il contient, car il ne se forme pas de chlorure; les dissolutions, d'abord vertes, finissent par être d'un jaune rougeâtre. M. Tennant dit que l'osmium récemment précipité est sensiblement soluble dans l'acide muriatique. — A quelque état qu'il soit, l'osmium est facilement amené à l'état d'acide lorsqu'on le chauffe avec de la potasse ou avec du nitre; une portion de cet acide se volatilise; mais la plus grande partie reste combinée avec l'alcali.

Acides. Alcalis.

Carbites. L'osmium chauffé dans la vapeur de soufre ou de phosphore absorbe ces substances avec lumière. — Il absorbe aussi le chlore gazeux, mais seulement à l'aide de la cha-

Digitized by Google

leur, et produit en même temps plusieurs chlorures. — Il peut se combiner avec beaucoup de métaux. — Son atome pèse 1244,21. Os. Métaux. Atome.

## ARTICLE II. — *Composés oxigénés.*

### § 1er. — Oxides.

Les *oxides d'osmium* ne sont pas décomposés par la chaleur. Ils détonent avec les combustibles. Le gaz hydrogène les réduit à la température rouge sombre, excepté l'acide osmique, sur lequel ce gaz n'agit qu'à la chaleur rouge.

1°. Le *protoxide, oxide osmieux* ou *oxidule* est noir et insoluble dans les acides. Son hydrate est d'un noir verdâtre; chauffé en vase clos il ne perd que de l'eau; il se dissout bien dans les acides et forme des sels d'un vert foncé solubles, excepté le phosphate qui l'est très peu. — On obtient l'hydrate en décomposant une dissolution de chlorure potassique par la potasse caustique; l'alcali en retient une petite quantité, qui lui communique une couleur jaune sale, et le précipité retient un peu de potasse. — L'oxide anhydre contient : Caractères. Préparation. Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,9256 | — | 100 | Os |
| Oxigène.. | 0,0744 | — | 8,037 | |

2°. Le *deutoxide, oxide sur-osmieux* ou *sesquioxidule* n'a encore été obtenu en combinaison qu'avec l'ammoniaque. Dans cet état il est pulvérulent, brun foncé et insoluble dans l'eau. Il se décompose avec boursouflement par la chaleur. Si on le fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique et qu'on le dessèche, la chaleur le décompose ensuite avec détonation. Il se dissout dans plusieurs acides, avec lesquels il forme des sels doubles incristallisables. Le sulfate est brun et soluble. Le nitrate est pulvérulent, brun et très peu soluble. Par la chaleur il brûle comme une fusée, et il lance au loin l'osmium réduit. — Pour préparer le deutoxide ammoniacal, on sursature d'ammoniaque une dissolution aqueuse d'acide osmique, et on la tient pendant plusieurs heures à la chaleur de 40 Caractères. Préparation.

Digitized by Google

à 60°, dans un flacon à demi-bouché; il se dégage de l'azote et il se forme une dissolution brune de deutoxide; on évapore à sec, et l'on reprend par l'eau; mais comme il se dissout un peu d'oxide, on l'évapore de nouveau à sec, après y avoir ajouté un peu de potasse ou de soude. — Le deutoxide d'osmium doit contenir :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,892 | — | 100 | $\ddot{O}s$ |
| Oxigène.. | 0,108 | — | 12,06 | |

Caractères.

3°. Le *tritoxide, oxide osmique* ou *oxide* est pulvérulent et noir, et insoluble dans les acides. Son hydrate est d'un brun-noir. Chauffé en vase clos, il perd son eau sans abandonner d'oxigène. Il est inattaquable par les acides, excepté par l'acide muriatique concentré, qui en dissout une petite quantité. Néanmoins il existe des sels qui ont cet oxide pour base. — Il contient :

Composition.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,862 | — | 100 | $\ddot{O}s$ |
| Oxigène.. | 0,138 | — | 16,07 | |

Préparation.

On l'obtient en décomposant le deutochlorure d'osmium potassique au moyen du carbonate de potasse ou de soude, soit par *voie sèche*, soit par *voie humide*, et en le faisant digérer ensuite avec de l'acide muriatique étendu, pour en séparer la petite quantité d'alcali qu'il retient.

4°. Le *peroxide, oxide sur-osmique* ou *acide osmique* se forme toutes les fois qu'on brûle l'osmium ou qu'on traite par l'acide nitrique à chaud, soit l'osmium, soit ses oxides, soit ses chlorures doubles. Il peut être obtenu cristallisé en longs prismes réguliers. Il est blanc, très brillant et flexible. Il a une odeur analogue à celle du raifort et du chlorure de soufre : cette odeur est excessivement forte et pénétrante. Pour peu qu'on respire de vapeurs d'acide osmique, on perd le sentiment de l'odorat pour quelque temps; ces vapeurs attaquent les poumons, excitent la toux et causent une douleur cuisante aux yeux. — L'acide osmique se liquéfie à une température bien inférieure à 100°. Il est plus fusible que la cire. Il est si volatil, qu'il se sépare spontanément de ses dissolutions dans l'eau au bout d'un certain temps. — Il est très so-

Caractères.

Fusibilité.

Solubilité.

Digitized by Google

luble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; ses dissolutions sont incolores, et elles ont l'odeur de l'acide. L'osmium se sépare à l'état métallique de l'alcool et de l'éther au bout de vingt-quatre heures. — L'acide osmique est facilement réduit par les substances organiques, même à la température ordinaire; il tache la peau en noir; il avive la combustion du charbon comme le nitre. Il rend la flamme de l'alcool extrêmement brillante, en se réduisant au milieu de cette flamme : ce caractère est même propre à faire reconnaître la présence d'une très petite quantité d'osmium dans un alliage. Pour faire l'épreuve on met une petite quantité de l'alliage sur le bord d'une feuille de platine, et l'on approche celle-ci de l'extrémité de la flamme d'une lampe. — Quoique l'acide osmique soit très facilement réductible, on peut cependant le volatiliser dans le gaz hydrogène sans l'altérer, pourvu que ce soit à une chaleur très basse; mais si l'on chauffe au rouge, il y a réduction, et souvent avec détonation. — L'alcool et l'éther n'altèrent pas ses dissolutions aqueuses. La noix de galle peut les réduire complètement; mais si elle est employée en quantité ménagée, elle les fait devenir d'un bleu intense superbe, en les faisant passer par la couleur pourpre. Les liqueurs bleues mêlées avec de la gomme peuvent servir d'encre indélébile, et cette encre laisse sur le papier des traits d'un bleu foncé que les acides forts font passer au vert sans les détruire. Le phosphore et un grand nombre de métaux, tels que le fer, l'étain, le zinc, le cuivre, le mercure et même l'argent, le réduisent complètement; l'osmium se précipite à l'état pulvérulent, tantôt pur, tantôt allié avec le métal précipitant. Quand les liqueurs n'ont pas préalablement été rendues acides, le dépôt est mêlé d'une certaine quantité d'osmiate métallique. On a remarqué que lorsqu'on emploie les métaux qui décomposent l'eau, le gaz hydrogène qui se dégage entraîne avec lui une quantité très notable d'acide osmique. Le zinc fait passer les liqueurs au rose, au vert et au bleu, avant de les réduire. L'or et le platine sont sans action sur l'acide osmique.

Réductibilité.

Volatilité.

Métaux.

Digitized by Google

Acides. Bases. L'acide osmique ne forme pas de combinaison avec les acides ; mais il se combine facilement avec les alcalis et avec un grand nombre d'autres bases. Néanmoins l'acide osmique est très faible, car il ne rougit pas les couleurs bleues ; il ne décompose pas les carbonates, et les osmiates sont pour la plupart aisément et complètement décomposés par la chaleur ; les osmiates alcalins sont les seuls qui retiennent une certaine quantité d'acide osmique à la chaleur blanche. Les osmiates solubles colorent l'eau en jaune.

Composition. L'acide osmique est composé de :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,757 | — | 100 | :: Os |
| Oxigène.. | 0,243 | — | 32,15 | |

Préparation. Le meilleur moyen de l'avoir pur et à l'état solide, consiste à chauffer de l'osmium métallique dans une boule de verre, à travers laquelle on fait passer un courant de gaz oxigène : la plus grande partie de l'acide se dépose dans le tube soudé à la boule ; mais comme le courant d'oxigène en entraîne une autre partie, pour ne rien perdre, on fait passer ce courant à travers une dissolution alcaline qui retient l'acide. — Quand on veut séparer l'acide osmique d'une dissolution qui contient de l'acide nitrique ou de l'acide muriatique, on neutralise cette liqueur avec un alcali ou avec un lait de chaux, on distille, et l'on réunit les vapeurs dans un ballon entretenu froid avec de l'eau glacée.

5°. *Oxides intermédiaires.* — On croit que l'oxide bleu qui se forme quand on met une décoction de noix de galle, de l'acide sulfureux, etc., dans une dissolution d'acide osmique, est un composé de protoxide et de deutoxide.

6°. On croit même qu'il existe un oxide qui renferme 3$^{at}$ d'oxigène pour 1$^{at}$ de métal ; composé auquel M. Berzelius donne le nom de *sesquioxide*. Il est certain au moins qu'il existe un chlorure qui lui correspond, ou *sesquichloride*. Quand on traite par la potasse caustique ce sesquichloride ammoniacal, il se précipite de l'hydrate d'oxidule qui se forme par la réaction de l'ammoniaque mise à nu,

Digitized by Google

et la liqueur devient d'un très beau rouge. On pense que cette liqueur contient du sesquioxide en dissolution.

### ARTICLE III. — *Composés sulfurés.*

*Sulfures.* — L'*osmium* est précipité de toutes ses dissolutions par l'hydrogène sulfuré, au bout d'un temps plus ou moins long. Les précipités sont des sulfures qui correspondent aux oxides ou aux chlorures dissous. Dans les liqueurs roses et dans les autres dissolutions d'osmium colorées, les précipités sont d'un brun jaunâtre; dans les dissolutions d'acide osmique ils sont d'un noir-brun. Ces précipités sont sensiblement solubles dans l'eau, qu'ils colorent en jaune rougeâtre; ils sont insolubles dans les sulfures alcalins; l'acide nitrique étendu les dissout à froid en les changeant en sulfates de tritoxide.

*Protosulfure.* — Quand on chauffe en vase clos ceux qui renferment une grande proportion de soufre, ils en abandonnent une certaine quantité, et à une certaine époque ils deviennent incandescens; ils se transforment alors en un sulfure gris métallique, qui est composé de : Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,711 | — | 100 | — | $2^{at}$ |
| Soufre... | 0,289 | — | 40,6 | — | 5 |

Il est probable que ce sulfure se fond à une haute température, car dans son état de combinaison avec le sulfure d'iridium, on peut l'obtenir en culot : pour cela on chauffe dans un creuset brasqué à 150° p., 1 p. de minerai d'osmiure d'iridium, avec 1 partie de carbonate de soude et 1 p. de soufre, et il en résulte un culot qui pèse environ 1 p., et qui est d'un gris de platine, cassant, à cassure grenue, présentant çà et là quelques indices de cristallisation. Ce culot ne retient point de sulfure alcalin en combinaison; mais il est accompagné d'une petite quantité de scorie alcaline; la plus grande partie de celle-ci s'infiltre dans la brasque. Fusibilité.

*Persulfure.* — Le sulfure correspondant à l'acide osmique contient : Composition.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Osmium. | 0,607 | — | 100 | — | $1^{at}$ |
| Soufre... | 0,393 | — | 64,7 | — | 4 |

L'hydrogène réduit les sulfures d'osmium, mais lentement.

En chauffant dans une cornue du sulfure d'osmium et d'iridium avec du sulfate acide de mercure, M. Persoz a obtenu une liqueur d'un beau bleu d'indigo, qui s'est condensée dans le récipient, et qu'il croit être un *oxi-sulfure d'osmium;* mais la vraie nature de ce composé n'est pas encore bien connue.

Préparation. *Sulfates.* — L'*osmium* paraît avoir beaucoup d'affinité pour l'acide sulfurique. Tous les sulfures préparés par *voie humide* sont transformés en sulfates par l'acide nitrique. —

Oxidule. Quand le sulfure est en excès on a des dissolutions d'un brun verdâtre foncé qui renferment du sulfate d'oxidule. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et indécomposable par les alcalis et leurs carbonates; mais lorsqu'on l'évapore à sec après y avoir ajouté de l'ammoniaque, il se réduit en sulfure grisâtre, en dégageant de l'eau et du sulfite d'ammoniaque.

Peroxide. Lorsqu'au contraire on traite un sulfure d'osmium par de l'acide nitrique en excès, et qu'on distille, il se volatilise beaucoup d'acide osmique; mais il reste une masse sirupeuse d'un brun jaunâtre, qui est un sulfate de tritoxide. Ce sulfate est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune de rouille. Sa saveur est purement astringente. Il est décomposé par les alcalis. Il ne devient pas bleu par l'acide sulfureux, et il donne avec le muriate de baryte un précipité jaune, comme le sulfate de platine et d'iridium.

Oxide bleu. Lorsqu'on mêle de l'acide sulfureux à une dissolution d'acide osmique, elle devient jaune, puis brune, et enfin d'un bleu foncé. Si alors on l'évapore à sec et qu'on lave, il reste une substance en écailles élastiques, d'un très beau

Sublimé bleu. bleu, ayant l'éclat cuivré de l'indigo. Cette substance est un sulfate d'oxide bleu aqueux; chauffée en vase clos, il s'en dégage un peu d'acide osmique et un sublimé bleu qui contient de l'acide sulfurique, et il reste de l'osmium métallique. Il se forme toujours un sublimé semblable quand on chauffe de l'osmium contenant du soufre, dans le gaz oxigène. Quand on réduit ce sublimé par le gaz hydrogène il donne de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, de l'osmium et du soufre.

Digitized by Google

### ARTICLE IV. — *Composés phosphorés.*

Le *phosphure* faiblement chauffé est noir; fortement chauffé il est blanc-gris et métallique; par le grillage il se change en un phosphate d'oxidule qui se dissout à froid dans l'acide nitrique, et qui traité à chaud par le même acide, se change en acide osmique.

### ARTICLE V. — *Composés chlorés.*

Lorsqu'on fait passer du chlore sur de l'osmium très divisé et chauffé dans un tube, dès que le chlore commence à être en excès, il se forme deux *chlorures* qui se subliment et se condensent dans le tube sous forme d'aiguilles, à des distances différentes de la boule. Le moins volatil est d'un vert foncé; c'est le *protochlorure :* le plus volatil est rouge; c'est le *tritochlorure.* Quand le chlore est mêlé de vapeurs d'eau, le sublimé rouge se change en un dépôt jaune et cristallin qui paraît être un chlorure hydraté. Préparation.

Le *protochlorure* et le *tritochlorure* sont l'un et l'autre décomposés par l'eau en acide hydro-chlorique, en osmium métallique et en acide osmique. Le protochlorure donne une liqueur d'abord d'un beau vert, puis foncé et opaque; l'osmium qui se dépose est léger, floconneux et bleuâtre. Le tritochlorure passe par les nuances citron, verdâtre, vert et vert foncé, à mesure qu'on y ajoute de l'eau. Caractères.

On connaît plusieurs *chlorures doubles* qui renferment soit le protochlorure, soit le deutochlorure d'osmium. En traitant le protochlorure solide par une dissolution de chlorure de potassium, il se forme un *chlorure potassique* très soluble qui cristallise en prismes et qui n'est pas décomposable par l'eau. Chlorure potassique.

Lorsqu'on chauffe le *tritochlorure potassique* avec de l'osmium métallique, il se forme du *deutochlorure* double. Le même composé se produit quand, après avoir versé de la potasse caustique et de l'acide muriatique dans une dissolution aqueuse d'acide osmique, on y introduit du mercure : il se dépose de l'osmium, et il reste une li- Deutochlorure potassique.

queur jaune qui par évaporation laisse un dépôt brunâtre de *deutochlorure potassique* soluble dans l'alcool.

Deutochlorure ammoniacal.

On a le *deutochlorure ammoniacal* en dissolvant le deutoxide ammoniacal dans l'acide muriatique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; les dissolutions aqueuses laissent par évaporation une masse noire amorphe qui se réduit par la chaleur, avec un grand boursouflement ; mais on peut éviter ce boursouflement en mêlant au chlorure un tiers de son poids au moins de sel ammoniac.

Sesquichloride ammoniacal.

Si l'on verse de l'acide muriatique et un peu de mercure dans une dissolution d'osmiate d'ammoniaque, en abandonnant la liqueur à elle-même pendant quelque temps, il se fait un dépôt d'osmium, etc., et la liqueur, qui devient d'un rouge très intense, laisse par évaporation un résidu d'un brun foncé. En traitant ce résidu par l'alcool, on obtient une liqueur d'un rouge pourpre magnifique, qui contient du *sesquichloride ammoniacal*, et il reste non dissous un *sesquichlorure double* soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge pourpre.

### ARTICLE VI. — *Alliages.*

Caractères.

Les *alliages d'osmium* avec les métaux ductiles sont eux-mêmes bien ductiles lorsque l'osmium n'y entre pas en trop grande proportion. Quand les métaux alliés sont attaquables par l'acide nitrique ou par l'eau régale, l'osmium est attaqué en même temps et se volatilise à l'état d'acide osmique.

Mercure.

L'amalgame qui se forme par *voie humide* est pulvérulent et d'un gris-noir. Il est totalement décomposé par une chaleur peu élevée.

## SECTIONS II ET III.

### *Minéraux de platine, de palladium, etc.*

Le *platine*, le *palladium*, le *rhodium*, l'*iridium* et l'*osmium* se trouvent le plus souvent combinés tous ensemble ; mais on connaît quelques minéraux qui n'en renferment que trois ou même deux. Ces métaux étant iso-

Digitized by Google

morphes, paraissent pouvoir se suppléer les uns les autres dans leurs combinaisons, en proportions très variables.

Les minerais de platine ne se trouvent en quantité exploitable que dans les alluvions anciennes identiques avec celles qui renferment l'or et le diamant. M. Boussingault en a découvert un gisement en filons près de Santa-Rosa en Colombie, dans la syénite altérée. Ces filons sont composés de fer hydraté mêlé d'argile et de quarz (*paccos*); ils n'ont que quelques centimètres d'épaisseur. Le platine est disséminé en grains dans cette matière avec de l'or. Ces grains ont la forme de larmes arrondies, comme les grains qui viennent des sables du Choco. Gisement.

Les principaux gîtes du platine se trouvent dans l'Amérique méridionale; savoir, dans les sables du fleuve Pinto, à Popayan, à Quito, au Choco, en Colombie près de Santa-Fé, au Brésil dans les capitaineries de Matto-Grosso et de Minas-Geraes. Il en existe aussi à Saint-Domingue, près de la rivière d'Iaky, au pied des montagnes de Sibao; enfin, en 1819, on a découvert dans les mines d'or de Neiwin en Sibérie, une substance métallique que M. Lubersky a reconnue être du platine, en 1823, et depuis 1825 on exploite des gîtes importans de ce métal près d'Ekaterinenbourg et à 250 werstes de cette ville, sur le revers occidental des monts Ourals; ces gîtes renferment des fragmens de grunstein comme les gîtes du Choco. Localités.

Plusieurs personnes ont annoncé récemment avoir découvert du platine en France, dans les galènes d'Alloue, de Grand-Neuville, département de la Charente, de Melle, département des Deux-Sèvres, et dans les minerais de fer d'alluvion d'Alloue. Il paraît qu'en effet quelques-uns de ces minerais, notamment les minerais de fer, en renferment des traces. France.

Les minerais de platine, après qu'ils ont été lavés pour en séparer les matières pierreuses légères, renferment un très grand nombre de substances différentes; savoir : Mélanges.

1°. De l'or : il y en a très peu dans les minerais qu'on apporte en Europe, parce qu'on le sépare pour la plus Or.

Digitized by Google

Fer titané. grande partie, au moyen du mercure ; — 2°. du fer titané en grains dont les uns sont magnétiques et les autres ne le sont pas : la proportion s'en élève quelquefois de 0,14 à 0,15 ; — 3°. du fer chrômé : il est moins abondant que le fer titané ; — 4°. des hyacinthes ; — 5°. quelquefois des fragmens de minerais de cuivre et de plomb ; 6°. enfin des grains de platine, de palladium, etc.

Fer chrômé. Hyacinthes. Platine, etc.

*Grains de platine.* — Les *grains de platine* sont irréguliers et arrondis, plus rarement aplatis, et présentent quelquefois des indices de cristallisation ; ils sont ordinairement fort petits, mais leur grosseur est très variable. On en a trouvé en Amérique du volume d'un œuf de pigeon et pesant environ 60g ; à Nischné-Tagilsk en Sibérie on en a rencontré des morceaux qui pèsent jusqu'à 1k,75. — La p. s. des grains de platine ne dépasse jamais 17,7 ; les uns sont magnétiques, les autres ne le sont pas. — Ils jouissent d'une certaine malléabilité ; et comme ils ont d'ailleurs beaucoup de ténacité, il est très difficile de les réduire en poudre. — Ils se composent principalement de platine et de fer, et en outre ils contiennent toujours un peu de cuivre, de palladium et de rhodium, et très souvent de l'iridium et de l'osmium.

*Osmiure d'iridium.* — Parmi les grains de platine il se rencontre fréquemment d'autres grains qui ont à peu près le même aspect, mais dont la nature est tout-à-fait différente. Ces grains sont arrondis et inégaux à la surface, très durs et un peu plus blancs que les grains de platine. Leur p. s. est de 15,78. Ils sont inattaquables par l'eau régale. Ils sont toujours mélangés mécaniquement de fer titané et de fer chrômé. On en trouve quelquefois de très gros dans les minerais de l'Oural, et il y a certaines localités où ils gisent séparés des grains de platine. Ils se composent d'iridium et d'osmium.

Paillettes. Quand on dissout les grains de platine dans l'eau régale, il s'en sépare un autre alliage d'iridium et d'osmium qui paraît être disséminé dans la matière de ces grains. Ce second alliage se présente en paillettes cristallines brillantes, d'un blanc d'argent, parmi lesquelles M. Breithaupt

Digitized by Google

annonce avoir observé des prismes hexagonaux divisibles très nettement parallèlement à leur base. Il ne renferme aucun mélange mécanique, et il contient beaucoup plus d'osmium que le premier. — Sa p. s. est de 18,644.

*Palladium.* — Wollaston a observé dans un minerai du Brésil des grains en forme de plaques ou de paillettes métalliques à texture rayonnée, et qui, selon ce savant, se composent de palladium uni à une très petite proportion de platine et de rhodium.

*Rhodium.* — Enfin M. André del Rio a souvent eu à essayer dans la monnaie de Mexico des alliages de rhodium et d'or dans lesquels les deux métaux se trouvaient en proportions très variables, mais qui renfermaient tout au plus 0,34 de rhodium ; on ignore d'où provenaient ces alliages. Selon M. Del Rio, ils ne sont pas ductiles ; ils se dissolvent en totalité dans l'eau régale, et ils s'amalgament très facilement, quoique le rhodium ne puisse pas isolément se combiner avec le mercure.

*Composition des minerais.* — M. Berzelius a analysé quatre variétés de grains de platine qui lui ont donné les résultats suivans :

| | Nischné-Tagilsk. magnétiq. (1) | Nischné-Tagilsk. non magn. (2) | Gorobla-podat. (3) | Barbacoas. (4) |
|---|---|---|---|---|
| Platine. . . . . | 0,7358 | 0,7894 | 0,8650 | 0,8430 |
| Palladium. . . . . | 0,0030 | 0,0028 | 0,0100 | 0,0106 |
| Rhodium. . . . . | 0,0115 | 0,0086 | 0,0115 | 0,0346 |
| Iridium. . . . . | 0,0235 | 0,0497 | ..... | 0,0146 |
| Osmium. . . . . | ..... | ..... | ..... | 0,0105 |
| Fer. . . . . | 0,1298 | 0,1104 | 0,0832 | 0,0531 |
| Cuivre . . . . . | 0,0520 | 0,0070 | 0,0045 | 0,0074 |
| Gangue. . . . . | 0,0230 | ..... | 0,0140 | 0,0060 |
| Osmiure d'iridium . . . . . | ..... | 0,0196 | ..... | ..... |
| | 0,9786 | 0,9875 | 0,9882 | 0,9796 |

(1) (2) *Minerai de Nischné-Tagilsk* en Sibérie. Grains d'un gris obscur, dont les uns (1) sont magnétiques et même magnéti-polaires, et les autres (2) non magnétiques. Sa p. s. est de 15,4.

Digitized by Google

(3) *Minerai de Goroblagodat* en Sibérie. Grains d'un gris clair, non magnétiques. Sa p. s. est de 17,0. Ce minerai est remarquable en ce qu'il ne renferme pas d'iridium.

(4) *Minerai de Barbacoas*, province d'Antioquia en Colombie; en grains qui pèsent jusqu'à 1g.

Les minerais d'Amérique ne donnent aux fabricans de platine qu'environ un deux-centième de leur poids de résidu d'osmiure d'iridium.

## SECTION IV.

### *Moyens d'essai. — Préparation. — Analyse.*

#### ARTICLE PREMIER. — *Essai des minerais et des alliages de platine, etc.*

*Minerais.* — Le *platine* et les métaux qui lui sont analogues étant infusibles, ainsi que les alliages qu'ils forment entre eux, on ne peut pas les séparer des matières pierreuses, par la *voie sèche*, sans les combiner avec quelque autre métal qui ait la propriété de former avec eux des composés fusibles. L'étain, le cuivre, le plomb et l'argent peuvent servir pour cet usage. En opérant à la température de 150° p., il faut employer au moins parties égales de l'un de ces trois métaux et de minerai, et procéder comme pour un essai de fer; mais si l'on voulait ne chauffer qu'à 50 ou 60° p., cette proportion d'étain, de cuivre, de plomb ou d'argent, ne suffirait pas, et il faudrait au moins la doubler. — Voici le résultat de quelques expériences faites avec le minerai de Nischné-Tagilsk.

Cuivre.

10g de ce minerai,
30 de cuivre rouge pur,
40

chauffés à 150° p. dans un creuset brasqué, ont donné un culot bien fondu pesant 38g,5. Ce culot était compacte, d'un rouge violacé foncé, susceptible de recevoir un très beau poli, et prenant alors une couleur gris violâtre, bien ductile, très dur, très tenace, et à cassure fibreuse et feuilletée comme le cuivre; la perte n'étant que de 1g,5, doit être attribuée pour la plus grande partie à la volatili-

Digitized by Google

sation du cuivre ; ce qui prouve que le minerai ne renferme pas une quantité notable d'oxigène, et par conséquent que le fer s'y trouve à l'état métallique.

Argent

| | |
|---|---|
| 10g | du même minerai, |
| 10 | d'argent fin en poudre, |
| 20 | |

recouverts d'une petite quantité de carbonate de soude, ont donné au creuset brasqué un culot bien fondu, pesant 19g,9, d'un gris intermédiaire entre la couleur du platine et celle de l'argent, très ductile et magnétique. Ici la perte n'est que de 0g,1, c'est-à-dire d'environ 0,01 du poids du minerai, parce que l'argent est moins volatil que le cuivre.

| | |
|---|---|
| 5g | du même minerai, |
| 10 | d'argent fin en poudre, |
| 10 | carbonate de soude, |
| 25 | |

ayant été chauffés dans un creuset nu à la température de 60° p., on a eu un culot métallique bien fondu, pesant 14g,85, et une scorie légèrement colorée en vert par un peu d'oxide de fer et d'oxide de cuivre qui s'était formé aux dépens du minerai par l'effet du contact de l'air. L'alliage était d'un blanc un peu gris, magnétique, bien ductile : on a pu le réduire en feuilles aussi minces que du papier en le passant au laminoir ; mais ces feuilles ne jouissaient d'aucune flexibilité, et se brisaient dès qu'on voulait les plier.

Selon M. Berzelius, l'osmiure d'iridium natif ne forme pas d'alliage avec le bismuth, le plomb ni l'argent, du moins à des températures moyennes, et reste disséminé sans altération au milieu de ces métaux. (*Voy.* p. 1002.)

Coupellation.

*Platine, etc.*, et *métaux oxidables.* — On peut séparer les métaux oxidables, du platine ou du palladium par le moyen de la coupellation ; mais pour cela il faut d'abord employer une proportion de plomb beaucoup plus grande que lorsqu'il s'agit de séparer les mêmes métaux de l'or ou de l'argent, et de plus, il est nécessaire

Digitized by Google

d'ajouter à l'alliage de l'or ou de l'argent fin, en quantité suffisante pour que le bouton de retour soit fusible à la température de la moufle. On fixe généralement cette quantité à 4 p. pour 1 p. d'alliage de platine ou de palladium; mais quand le fourneau ne chauffe pas très fortement, il convient d'en employer jusqu'à 6 p. Lorsque l'alliage qui reste après la coupellation n'est pas suffisamment fusible, il arrive une époque de l'opération à laquelle la matière métallique se fige tout-à-coup, et s'étend dans la coupelle en forme de rosette d'un gris terne, et elle retient du plomb, etc., qui ne peut pas en être séparé complètement.

Rhodium. On ignore ce qui se passe lorsqu'on soumet à la coupellation des alliages qui contiennent du rhodium, de l'iridium ou de l'osmium; il est probable que ces métaux s'oxident en partie, et qu'il se sublime de l'acide osmique. Cependant, selon M. Cloud, essayeur des monnaies à Philadelphie, quand on coupelle avec 4 p. d'argent un mélange de platine, de palladium et de rhodium, ces trois métaux restent en totalité dans le bouton de retour.

Minerai. Le minerai de Nischné-Tagilsk passe très bien à la coupellation, avec addition de 6 p. d'argent et 50 p. de plomb; le bouton de retour est bien arrondi et d'un blanc d'argent; la coupelle est tachée en vert grisâtre et ne contient pas de scories. Le minerai perd dans l'opération environ un cinquième de son poids; ce qui porte à croire que le rhodium et l'iridium sont oxidés, et entraînés dans les scories. L'addition d'une petite quantité de galène facilite

Scorification. beaucoup la séparation du fer. Un bon moyen de purifier ce minerai serait peut-être de le fondre avec du plomb et de la galène, puis de fondre de nouveau la matière qu'on obtiendrait, avec un grand excès de litharge, et enfin de coupeller l'alliage plombeux avec de l'argent.

Coupellation. *Platine, argent* et *cuivre.* — On peut séparer le cuivre de ses alliages avec l'argent et le platine, et le doser exactement, par le moyen de la coupellation, mais seulement lorsque l'argent et le platine se trouvent dans ces alliages en proportions telles, qu'ils forment des composés fusibles ou du moins ramollissables à la température de la

Digitized by Google

moufle. La présence du platine oppose un grand obstacle à la séparation du cuivre, et nécessite l'addition d'une très grande proportion de plomb. Si l'on soumet à la coupellation, au feu d'une moufle, avec 3 ½ p. de plomb, trois alliages contenant, l'un 100 de cuivre et 900 d'argent, l'autre 100 de cuivre et 900 d'or, et le troisième 100 de cuivre et 900 de platine, le premier donne de l'argent pur; dans le second il reste 3 ½ de cuivre, et dans le dernier 56. Dans un fourneau de coupelle ordinaire on ne peut pas séparer la totalité du cuivre, ni même du plomb, d'un alliage qui renferme plus de 1 p. de platine. Cependant, selon M. D'Arcet, en chauffant aussi fortement que possible, on peut coupeller des alliages dans lesquels l'argent et le platine se trouvent dans le rapport de 2 à 1, pourvu que le bouton de retour ne pèse pas plus de 0g,6.

*Platine* et *argent*.—La présence du platine dans l'argent se manifeste à la coupellation par des phénomènes particuliers. Lorsque le platine ne dépasse pas la proportion de 0,05, l'essai passe facilement, et les couleurs de l'iris se montrent au moment de l'éclair; mais elles sont moins vives que dans un essai d'argent pur. Quand il y a plus de 0,10 de platine dans l'alliage, il n'y a pas d'éclair, et l'on remarque que, quelque petite que soit la proportion du platine, ce phénomène est toujours moins apparent qu'avec l'argent pur. Les boutons de retour qui contiennent plus de 0,25 de platine s'aplatissent comme une pièce de monnaie, même avant que la totalité du plomb soit oxidée: et pour expulser tout ce métal, il faut chauffer très fortement pendant quelque temps. Une très petite quantité de platine suffit pour faire cristalliser le bouton de retour; les bords du bouton sont en même temps plus arrondis qu'à l'ordinaire, et sa couleur est d'un blanc plus mat que celui de l'argent, et tirant un peu sur le jaune. Coupellation.

On ne peut pas faire le départ des alliages d'argent et de platine, comme celui des alliages d'argent et d'or, par l'acide nitrique, puisque la présence de l'argent rend le platine soluble dans cet acide; mais M. D'Arcet a montré que l'argent et le platine peuvent être séparés très exactement l'un de l'autre Départ.

Digitized by Google

au moyen de l'acide sulfurique concentré et bouillant. Lorsque l'alliage contient plus des deux tiers de son poids d'argent, l'acide sulfurique dissout la totalité de ce métal; mais le platine qui reste est en poudre ou en petites feuilles brisées, et il est difficile de le recueillir exactement. Lorsqu'au contraire la proportion de l'argent est moindre, le platine en retient une certaine quantité. Pour remplir les conditions essentielles, c'est-à-dire pour que tout l'argent se dissolve et que le platine reste en feuille suffisamment solide, il faut donc que ces deux métaux se trouvent dans l'alliage dans le rapport de 2 à 1. Quand la proportion de platine est au-dessous d'un tiers, on en ajoute, ou bien on y introduit de l'or fin; mais alors, selon M. Chaudet, il faut que l'alliage ne contienne qu'environ 1 ½ d'argent pour 1 d'or et de platine, sans quoi l'acide pourrait dissoudre une petite quantité de ce dernier métal.

Lorsqu'on a amené l'alliage à avoir la composition convenable, en le passant à la coupelle avec un peu de plomb à une très forte chaleur, on le lamine, on le recuit, on le roule en cornet, on l'introduit dans un matras, et l'on verse dessus de l'acide sulfurique concentré et pur. On fait légèrement bouillir pendant 10 minutes, on laisse refroidir, on décante, on verse de nouvel acide dans le matras, et l'on fait encore bouillir pendant 7 à 8 minutes; on laisse refroidir, on décante, on lave, et l'on fait recuire le cornet de retour à une forte chaleur rouge avant de le peser. La prise d'essai doit être telle, que le poids de ce cornet ne soit que de $0^{g},2$ tout au plus. Par le moyen de l'acide sulfurique on peut, selon M. D'Arcet, reconnaître la présence des plus petites traces de platine dans l'argent.

Eau régale. *Platine* et *or*. — Pour analyser les alliages d'or et de platine on les dissout dans l'eau régale; on ajoute du sel ammoniac à la liqueur, on rapproche jusqu'à siccité à une température très modérée, et on lave le résidu avec de l'alcool à 0,84 de densité, jusqu'à ce que ce liquide cesse de se colorer. L'or seul se dissout; on le précipite de la liqueur étendue d'eau, par le protosulfate de fer; le platine reste à l'état de chlorure ammoniacal : en calci-

Digitized by Google

nant ce chlorure on obtient le métal pur sous forme d'une poudre grise.

On peut aussi faire le départ de l'or et du platine par le moyen de l'acide nitrique pur, en ajoutant à l'alliage une proportion suffisante d'argent; mais ce procédé est toujours long et d'une exécution difficile. Selon Vauquelin, quand l'alliage ne contient que 0,10 de platine, on peut séparer complètement ce métal par la méthode ordinaire de départ, en fondant d'abord cet alliage avec au moins trois fois son poids d'argent; mais il faut faire bouillir plus long-temps avec l'acide que lorsqu'il n'y a pas de platine. M. Chaudet a fait à ce sujet, et aussi pour doser l'argent, un grand nombre d'essais, desquels il a déduit la méthode que nous allons faire connaître. Acide nitrique.

*Platine, or* et *argent.* (*Voy.* p. 913.) — On dose l'argent en faisant le départ par l'acide sulfurique. Pour que l'opération soit exacte il faut que l'alliage contienne 1 $\frac{1}{4}$ d'argent au moins, et 2 au plus pour 1 d'or et de platine réunis; s'il y avait plus d'argent il paraît qu'il pourrait se dissoudre un peu de platine : quand il y a trop d'argent on ajoute de l'or fin. La prise d'essai étant de $\frac{1}{2}$ gramme, on lamine le bouton en une feuille de 1 pouce de long seulement, on le traite par de l'acide sulfurique concentré pur et bouillant, dans un matras d'essai; après douze minutes d'ébullition, on laisse refroidir, on décante, on lave, on fait bouillir avec de nouvel acide concentré pendant sept à huit minutes, et l'opération est terminée. Il ne faut plus que laver, recuire et peser : la différence donne la proportion de l'argent. Argent. Pour doser l'or au moyen de l'acide nitrique, il faut, quelle que soit la proportion du platine, que l'or et l'argent soient dans l'alliage dans le rapport de 1 à 3. On prend $\frac{1}{2}$ gramme de l'alliage, on le fond à la coupelle avec 1$^{g}$ de plomb, 0,9 d'or pur, et la quantité d'argent nécessaire : on lamine le bouton, d'à peu près 4 pouces de longueur, et on le traite par de l'acide nitrique à 22°, seulement pendant vingt minutes; on décante, on lave, on sèche, on recuit et l'on pèse; mais il reste encore du platine dans le résidu. On l'allie de nouveau Or.

Digitized by Google

avec 3 p. d'argent fin, en agitant l'essai au moment où il est près de passer, afin de le faire figer aussitôt qu'il perd les dernières portions de plomb qui le tenaient en fusion. (Sans cette précaution le cornet pourrait n'être pas homogène, et renfermer plus de platine dans quelques parties que dans d'autres.) On opère le départ du bouton comme il vient d'être dit, au moyen d'un seul acide : enfin l'on procède à un troisième départ dans toutes les règles, et l'opération est ordinairement terminée, si le platine ne s'élève pas à beaucoup plus de un cinquième de l'alliage, ce dont au reste il faut s'assurer par une quatrième opération, dans laquelle il ne doit pas y avoir de perte.

Si la proportion du platine s'élevait au tiers de l'alliage, ce qui serait facilement reconnaissable à la perte qu'aurait éprouvée le cornet au premier départ, perte d'autant plus grande que ce métal y est plus abondant, il faudrait ajouter au cornet du second départ 0g,1 d'or pur, départir avec un seul acide seulement, et procéder ensuite à un nouveau départ, ainsi qu'on le pratique pour les essais d'or, et jusqu'à ce qu'on obtînt deux fois le même résultat.

*Platine, or, argent* et *cuivre*. (*Voy.* p. 912.) — On analyse facilement les alliages d'or, d'argent et de platine, et même de cuivre, par l'eau régale; l'argent reste à l'état de chlorure. On ajoute du sel ammoniac; on décante, et par l'alcool à 0,84 on dissout l'or et le cuivre. On précipite l'or par le protosulfate de fer, ensuite le cuivre par le fer métallique.

Coupellation. *Palladium* et *or*. — Lorsque ces alliages sont souillés par la présence de quelques métaux oxidables, on peut les purifier en les passant à la coupelle avec 4 à 5 p. d'argent. En laminant le bouton de retour et le traitant par l'acide nitrique, comme dans le départ ordinaire, l'argent et le palladium se dissolvent, et l'or reste pur. Si l'on veut, on précipite l'argent par l'acide muriatique, et après cela le palladium par le mercure, par le cyanure de mercure ou par le prussiate de potasse.

Départ.

Eau régale. *Rhodium* et *or*. — Selon M. André del Rio, ces alliages sont complètement solubles dans l'eau régale quand

Digitized by Google

l'or y domine : on peut précipiter l'or de la dissolution, sans mélange de rhodium, par le protosulfate de fer ou par l'acide oxalique, ou même par l'ammoniaque.

ARTICLE II. — *Analyse des minerais de platine.*

M. Persoz a trouvé qu'en chauffant le minerai de platine avec un mélange de sulfate acide de potasse et de sel marin, tous les métaux sont attaqués et transformés en chlorures qui entrent en combinaison avec le chlorure de sodium. L'action est vive, et il faut chauffer avec ménagement, parce qu'il se dégage de l'acide sulfureux qui fait boursoufler la matière et pourrait la faire monter jusque par-dessus les bords du creuset. Cette manière d'attaquer les minerais de platine sera peut-être un jour de quelque utilité. Mais comme les métaux que renferment ces minerais sont rares et précieux, et qu'on tient à n'en pas perdre la plus petite partie, on emploie habituellement pour les extraire et pour les séparer les uns des autres, même en grand, les procédés de la *voie humide*. Nous croyons devoir faire connaître ces procédés. Voie sèche. Voie humide.

*Préparation du minerai.* — Avant de dissoudre le minerai on le purifie, autant qu'il est possible, par un traitement mécanique et chimique. On sépare d'abord tous les grains de fer magnétiques au moyen d'un barreau aimanté. Ensuite on l'étend sur une table longue, et l'on dirige dessus le vent d'un soufflet qui, mettant tous les grains en mouvement, finit par enlever ceux qui sont pierreux et ceux qui se composent de fer non magnétique, de fer chrômé, etc., en les projetant plus loin que les grains de platine. — Après cela on chauffe le minerai à la chaleur rouge, pour volatiliser le mercure et toutes les substances mercurielles qu'il pourrait retenir; puis on le fait bouillir avec de l'acide muriatique, qui dissout une certaine quantité de fer métallique et d'oxide de fer; — et enfin on le traite par de l'eau régale affaiblie, pour dissoudre les particules d'or dont il est toujours mélangé quand il n'a pas été amalgamé, et dont il retient toujours une petite quantité, lors même qu'il a été soumis à cette

Purification. Aimant. Soufflet. Calcination. Acide muriatique. Eau régale.

Digitized by Google

Procédé de M. Arkipofft.

opération.—M. Arkipofft enlève l'or des minerais de l'Oural par le moyen suivant. Il met dans un vase de verre 500 p. de minerai, 18 p. de mercure et 4 p. d'acide nitrique; il agite le mélange avec une lame de cuivre; après quoi il y ajoute assez d'eau pour qu'il en soit recouvert de 2$^{cent}$, puis il y plonge une lame de cuivre qu'il promène dans tous les sens. L'or s'attache à cette lame à l'état d'amalgame; mais on l'en sépare facilement par le simple frottement sous l'eau. En réitérant la même manœuvre jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de dépôt sur la lame, on extrait la totalité de l'or. — Après que le minerai a été ainsi préparé, on peut le trier à la simple vue ou en s'armant d'une loupe, et en séparer une certaine quantité de grains d'osmiure d'iridium ou de palladium natif; mais il faut pour cela avoir beaucoup d'habitude, et examiner ces grains avec grande attention, parce qu'ils ont une grande ressemblance avec ceux qui se composent essentiellement de platine.

Triage.

Traitement par l'eau régale.

On introduit le minerai purifié et trié dans une cornue de verre tubulée, à laquelle on adapte un récipient qu'on a soin d'entretenir froid ; on verse de l'acide muriatique par la tubulure, et l'on y ajoute de l'acide nitrique par petites doses successives. Quand l'acide muriatique se trouve presque tout-à-fait saturé, on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, dans la cornue; on dissout la masse solide dans la plus petite quantité d'eau possible, et l'on décante avec précaution ; ensuite on met sur le résidu l'acide qui a passé à la distillation, et l'on distille comme la première fois. Si le minerai n'est pas complètement attaqué, on le traite de nouveau par l'eau régale, ainsi qu'il vient d'être dit, et l'on réitère l'opération jusqu'à ce que l'acide ne dissolve plus rien. On a donc, 1°. une liqueur distillée, 2°. une dissolution muriatique, et 3°. une partie insoluble.

Liqueur distillée.

La liqueur distillée est souvent jaune, parce que les gaz qui se dégagent pendant que l'eau régale agit sur le minerai entraînent presque toujours avec eux quelques gouttelettes de la dissolution : il faut la purifier par une nouvelle distillation ; après cela elle est incolore et ne renferme

Digitized by Google

plus que de l'acide osmique; la quantité de cet acide est d'ailleurs très peu considérable, parce qu'elle ne provient que de la portion d'osmium qui se trouve en combinaison intime dans les grains de platine. La dissolution muriatique contient le platine, le palladium, le rhodium, le cuivre, la plus grande partie du fer et une certaine quantité d'iridium. Le résidu insoluble se compose d'osmiure d'iridium en grains amorphes ou en paillettes brillantes, de fer chrômé et titané, et de quelques hyacinthes: il renferme quelquefois en outre une substance noire en poudre fine qui est semblable à du charbon; cette substance est de l'oxide d'iridium qui se produit lorsqu'on emploie une trop forte proportion d'acide nitrique par rapport à l'acide muriatique. Il faut tâcher d'éviter sa formation.

Dissolution. Résidu.

*Dissolution muriatique.* — La dissolution muriatique est ordinairement d'un rouge foncé; si elle sent le chlore, cela annonce qu'elle renferme du perchlorure de palladium, qu'il faut changer en protochlorure à l'aide d'une ébullition soutenue pendant quelque temps. On peut traiter cette dissolution de plusieurs manières.

Dissolution.

*Procédé de Vauquelin.* — La dissolution étant rapprochée jusqu'au point où elle commence à cristalliser, on l'étend de dix fois son volume d'eau, et l'on y verse une dissolution saturée à froid de sel ammoniac, tant qu'il s'y forme un précipité : le dépôt est un chlorure double d'ammoniaque et de platine, coloré en rouge briqueté, par une certaine quantité de chlorure double d'iridium. On calcine ce dépôt dans un creuset de terre ou de porcelaine, et l'on traite le résidu métallique par de l'eau régale qui ne soit pas trop concentrée; tout le platine se dissout, et la plus grande partie de l'iridium reste à l'état de pureté : on précipite de nouveau le platine par le sel ammoniac; et si le dépôt n'est pas d'un jaune pur, on le calcine, et l'on traite le résidu comme il vient d'être dit. — On réunit toutes les liqueurs desquelles le platine a été précipité par le sel ammoniac, et l'on y plonge des barreaux de fer qui en précipitent tous les métaux qu'elles renfer-

Platine.



Digitized by Google

ment. On traite le dépôt par de l'eau régale très faible, qui ne dissout que le cuivre et le fer qui peuvent avoir été entraînés, puis on fait chauffer le résidu à une douce chaleur avec de l'eau régale de force moyenne, qui dissout le platine, le palladium, le rhodium, et laisse l'iridium à peu près pur. On rapproche la dissolution pour en chasser le plus grand excès d'acide ; on l'étend d'une suffisante quantité d'eau, et l'on en précipite le platine au moyen du sel ammoniac. Si le précipité est rouge, c'est qu'il contient de l'iridium, et alors on le purifie par le moyen qui a été décrit plus haut. — On ajoute à la dissolution une certaine quantité d'ammoniaque pour saturer l'excès d'acide, insuffisante pour la neutraliser complètement ; alors le palladium se précipite à l'état de sous-sel sous forme d'aiguilles ou d'écailles légères, d'un rose pâle, et très douces au toucher ; et la liqueur, qui devient d'un beau rose, ne contient plus que le rhodium, qu'on en précipite au moyen de l'ammoniaque employée en excès.

Palladium. Rhodium.

Platine.

*Procédé de Wollaston.* — Après avoir précipité le platine par le sel ammoniac et l'avoir purifié par calcination, etc., on précipite tous les métaux qui restent dans les eaux-mères par le moyen du zinc, et l'on traite le précipité par l'acide nitrique étendu, à une douce chaleur, pour en séparer le cuivre et les particules de zinc qui se détachent des lames ; puis on le lave et on le soumet à l'action de l'eau régale affaiblie, pour dissoudre le moins possible d'iridium ; celui-ci retient seulement une petite quantité de rhodium. — On ajoute du muriate de soude à la dissolution, on l'évapore à sec à une douce chaleur, et l'on traite le résidu par l'alcool à 0,84, employé à doses successives jusqu'à ce qu'il cesse de se colorer. Ce liquide dissout les chlorures doubles de platine et de palladium, et laisse le chlorure double de rhodium sous forme d'une poudre d'un beau rouge très foncé. — On évapore la dissolution alcoolique et on la change en une dissolution aqueuse très concentrée ; on en précipite le platine par le sel ammoniac, et ensuite le palladium par le prussiate de potasse : on calcine ce dernier précipité, et en traitant

Rhodium. Platine. Palladium.

Digitized by Google

le résidu par l'acide muriatique, le palladium reste à l'état métallique.

On modifie ce procédé d'une manière avantageuse en commençant par précipiter le palladium au moyen du cyanure de mercure : pour cela, après qu'on a précipité par le zinc et redissous le dépôt dans l'eau régale, on neutralise la liqueur avec du carbonate de soude, et l'on y verse une dissolution de cyanure de mercure; mais comme le dépôt entraîne un peu de cuivre, on le grille, on le redissout dans l'eau régale en excès, on ajoute à la dissolution une fois et demie autant de chlorure de potassium que de métal, on l'évapore, et l'on traite le résidu par l'alcool, qui dissout le chlorure de cuivre et laisse le palladium à l'état de perchlorure potassique d'un rouge foncé. — Quant à la liqueur dont on a séparé le palladium au moyen du cyanure de mercure, on l'acidifie avec un peu d'acide muriatique, on l'évapore à sec, et l'on traite le résidu par l'alcool à 0,84, qui laisse le rhodium et dissout le cuivre, le platine et la petite quantité d'iridium qui peut se trouver avec ces métaux. Palladium. Rhodium.

*Procédé de M. Berzelius.* — On ajoute à la dissolution muriatique environ les trois cinquièmes de son volume d'alcool à 0,84, puis on y verse une solution concentrée de chlorure de potassium, et on lave le dépôt avec de l'alcool, auquel on ajoute un peu d'une solution concentrée de chlorure de potassium. Tout le platine reste dans le résidu avec une certaine quantité d'iridium et de rhodium. Platine.

On mêle exactement le chlorure double, lavé et desséché, avec son poids de carbonate de soude, et l'on chauffe très doucement le mélange dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que toute la masse soit devenue noire; alors on a un mélange de platine métallique, d'oxide de rhodium, d'oxide d'iridium combiné avec la soude, et du chlorure de sodium. On lave avec de l'eau, puis avec de l'acide muriatique; on calcine le résidu et on le pèse : il ne contient plus que du platine métallique et des oxides de rhodium et d'iridium.



Digitized by Google

Rhodium. Pour doser le rhodium on fond ce mélange au creuset de platine, avec cinq à six fois son poids de sulfate acide de potasse, on lave avec de l'eau, et l'on répète ce traitement autant de fois que le liquide se colore. Tout le rhodium se dissout, et l'on peut en déterminer la proportion par différence, en pesant le platine et l'oxide d'iridium qui restent ensemble; ou bien on ajoute du carbonate de soude à la dissolution du rhodium, on évapore, on calcine dans un creuset de platine, on lave, et l'on a le rhodium à l'état d'oxide. Il contient quelquefois un peu de palladium, qu'on peut en séparer par l'eau régale, après qu'on a amené le tout à l'état métallique au moyen du gaz hydrogène.

Iridium. Pour doser l'iridium on fait digérer le résidu du traitement par le sulfate acide de potasse, d'abord avec de l'eau régale affaiblie, qui ne dissout que du platine, et ensuite avec de l'eau régale concentrée, qui dissout le reste du platine et un peu d'iridium, et l'on a soin d'y ajouter un peu de sel marin, pour empêcher qu'il ne se forme du protochlorure de platine. On évapore à sec, on lave avec une dissolution faible de sel ammoniac, parce que l'eau pure entraîne l'oxide d'iridium à travers les filtres; on calcine cet oxide, et on le réduit par le gaz hydrogène. Enfin on évapore à sec la solution de platine, qui contient un peu d'iridium; on calcine le résidu avec du carbonate de soude, on le lave avec de l'eau, et on le traite par l'eau régale, qui dissout le platine et laisse l'oxide d'iridium : cependant l'ammoniaque précipite encore de la solution une trace de cet oxide mêlé d'un peu de platine.

Platine. Quant au platine, on en calcule la proportion en soustrayant du premier résidu le poids de l'oxide de rhodium et de l'oxide d'iridium.

Liqueur alcoolique. On verse la liqueur alcoolique de laquelle le platine a été précipité, dans un flacon bouché à l'émeri; on la sature de gaz hydrogène sulfuré, on bouche le flacon, et on le laisse pendant douze heures dans un lieu chaud; tout le cuivre, tout le palladium et la presque totalité du rhodium et de l'iridium se précipitent; on filtre et l'on évapore la dissolution. Pendant l'évaporation il se dépose encore un

Digitized by Google

peu de sulfure mou et comme gras, qu'on ne parvient à détacher des capsules qu'à l'aide de l'ammoniaque; on évapore cette solution ammoniacale dans un creuset de platine, on y ajoute les autres sulfures, et l'on grille. Il se forme du sulfate de cuivre et du sous-sulfate de palladium: on traite par l'acide muriatique, qui dissout ces sels, et il reste de l'oxide de rhodium et de l'oxide d'iridium mêlés d'un peu de platine. On analyse ce résidu comme il a été dit plus haut. Rhodium. Iridium.

On mêle du chlorure de potassium à la dissolution muriatique, on y ajoute de l'acide nitrique et on l'évapore à sec : on obtient une masse saline brune qui contient du chlorure de potassium, du chlorure de cuivre et de potassium, et du perchlorure de palladium et de potassium; en faisant digérer cette masse avec de l'alcool à 0,84 on dissout les deux premiers sels, et le dernier reste pur : il contient 0,2884 de métal. Si l'on veut en extraire le palladium, on le dissout dans l'eau, on précipite par le cyanure de mercure, et l'on calcine le dépôt. Palladium.

La liqueur qui a été précipitée par l'hydrogène sulfuré ne contient que du fer, un peu de rhodium et d'iridium, et une trace de manganèse. On la fait bouillir avec de l'acide nitrique, et on la sature d'ammoniaque ; tout le fer se précipite avec la plus grande partie du rhodium et de l'iridium. On calcine le précipité, on le réduit par le gaz hydrogène, et on le traite par l'acide muriatique, qui dissout le fer, et il reste du rhodium et de l'iridium, qu'on grille pour les amener à un état déterminé d'oxidation. La liqueur ammoniacale contient encore une petite quantité de ces deux métaux; on l'évapore à sec, on chauffe le résidu au rouge faible, et en le lavant le rhodium et l'iridium restent à l'état d'oxides. Eau-mère.

ARTICLE III. — *Analyse et essai de l'osmiure d'iridium.*

La partie du minerai de platine qui ne se dissout pas dans l'eau régale est composée, comme on l'a dit, de paillettes et de grains amorphes. On peut séparer ces deux substances l'une de l'autre par le triage; on les analyse Purification.

Digitized by Google

séparément. Les grains amorphes sont excessivement durs; après qu'on les a brisés dans un mortier d'acier, on les porphyrise le plus exactement possible, ce qui s'exécute avec assez de facilité; puis, comme ils enlèvent une certaine quantité de fer au mortier, on les fait bouillir avec de l'acide muriatique pour les purifier.

Réactifs. Cette poudre est inaltérable par le gaz oxigène et par le chlore. On peut l'attaquer par le chlorure de platine potassique, par les sulfures alcalins, ou par le nitre. Avec le premier réactif il se forme des chlorures doubles d'iridium et d'osmium, et un alliage de platine avec ces métaux, et il ne se volatilise que très peu de chlorure d'osmium et d'iridium. Avec les sulfures alcalins, l'iridium et l'osmium sont amenés à l'état de sulfure, mais il vaut mieux employer l'action du nitre.

Nitre. *Traitement par le nitre.* — On mêle la poudre avec son poids de ce sel, préalablement fondu, pour qu'il ne contienne pas d'eau; on introduit le mélange dans une cornue de porcelaine qu'on fait communiquer avec un flacon contenant de l'ammoniaque : on chauffe lentement et graduellement jusqu'à la chaleur rouge, et l'on arrête l'opération quand il ne se dégage plus de gaz : les deux métaux sont oxidés; l'oxide d'iridium se combine avec la potasse; une certaine quantité d'osmium s'y combine aussi, et le reste se volatilise à l'état d'acide osmique. Cet acide se dissout en partie dans l'ammoniaque, qu'il colore en jaune, et le surplus se condense dans le col de la cornue, dont on le détache aisément à l'aide de l'ammoniaque.

On délaie dans l'eau la masse qui reste dans la cornue et on la lave par décantation, en n'employant successivement que de très petites quantités de ce liquide; on dissout ainsi les sels de potasse formés par les acides nitrique, chrômique et silicique, et très peu d'iridium et d'osmium. On recueille au reste l'osmium contenu dans la liqueur, en la distillant avec de l'acide nitrique ou de l'acide muriatique.

Il y a trois manières de traiter la masse saline lavée dans l'eau.

Digitized by Google

1°. On la distille avec de l'eau régale contenant beaucoup d'acide nitrique, et l'on recueille le liquide qui se condense, parce qu'il contient beaucoup d'osmium; puis on réunit le résidu avec celui qui provient de la distillation des liqueurs aqueuses. Ces résidus ne doivent pas être desséchés : on les lave, et l'on ajoute à leur dissolution du chlorure de potassium; on évapore pour chasser l'excès d'acide; on mêle la masse saline desséchée, avec du carbonate de soude; on la chauffe dans un cornue, et l'on condense les vapeurs d'acide osmique qui se dégagent. On lave le résidu; et si le minerai ne contient ni fer, ni chrôme, ni titane, ce résidu est de l'oxide d'iridium retenant seulement une petite quantité de platine, de rhodium et d'osmium. Eau régale.

2°. On traite la masse saline par une quantité d'acide muriatique suffisante pour dissoudre tout ce qui est susceptible de l'être, et l'on distille pour ne point perdre d'acide osmique. On délaie le résidu non desséché avec une quantité d'eau très petite, mais telle cependant qu'on puisse jeter le tout sur un filtre; puis quand la liqueur, qui est de couleur verte, s'est écoulée, on lave ce qui reste sur le filtre avec de l'alcool à 0,84, et l'on dissout de cette manière le chrôme, le titane, la zircône et très peu d'iridium : le résidu se compose principalement de chlorure d'iridium potassique. En faisant bouillir pendant long-temps la liqueur alcoolique, elle laisse déposer du titane mêlé de zircône, et l'on peut ensuite en précipiter la petite quantité d'iridium qu'elle contient, par le moyen du zinc. Quant au chlorure d'iridium potassique non dissous par l'alcool, on le dissout dans l'eau, on évapore à sec, et l'on calcine le résidu avec le double de son poids de carbonate de potasse, dans un creuset d'argent. (Si l'on employait un creuset de platine, il serait sensiblement attaqué par le deutochlorure d'iridium.) En délayant dans l'eau il reste du deutoxide d'iridium, qu'il faut laver avec une faible solution de sel ammoniac, parce que l'eau pure le fait passer à travers les filtres. Acide muriatique.

3°. Quand on opère sur les paillettes, on traite le produit de la fusion avec le nitre, et lavé, par de l'acide ni-

Digitized by Google

trique, et l'on distille au bain-marie, en faisant en sorte que quand tout l'osmium s'est dégagé le liquide soit encore acide. Si d'ailleurs l'acide n'est employé qu'en faible excès, en étendant d'eau il ne se dissout que très peu d'iridium; cependant la liqueur en contient toujours une certaine quantité qui la colore en pourpre; par concentration cette liqueur devient verte, et en la chauffant doucement avec un carbonate alcalin, l'oxide d'iridium s'en précipite. La portion de cet oxide non dissoute dans l'acide nitrique est traitée par l'acide muriatique, et l'on fait bouillir. La liqueur, d'abord verte, passe peu à peu à la couleur brune, et il s'en dégage du chlore qui provient de la réaction de la petite quantité d'acide nitrique que retenait l'oxide. Après qu'on a bien lavé, on ajoute du sel ammoniac à la dissolution, et il s'y fait au bout de quelque temps un dépôt noir de perchlorure d'iridium ammonique: quand ce dépôt s'est séparé, la liqueur est verte et retient du protochlorure ammonique qu'on obtient par évaporation à sec. Par calcination en vase clos, ces deux chlorures se décomposent et laissent l'iridium à l'état métallique.

Remarque. Dans l'analyse des osmiures d'iridium il n'arrive jamais que la matière soit totalement attaquée par une seule fusion avec le nitre. Lorsqu'on l'a lavée et traitée par les acides, il faut recueillir le résidu, le peser, et le traiter de nouveau par le nitre.

Acide osmique. *Liqueurs distillées.* — Quant aux divers produits distillés qui proviennent des différens traitemens que subit le minerai, et qui renferment de l'acide osmique, on les réunit ensemble et l'on en précipite l'osmium de la manière que nous indiquerons plus loin.

*Traitement par les sulfures alcalins.* — M. Persoz traite l'osmiure d'iridium par le procédé suivant. On chauffe le minerai dans un creuset de terre avec trois fois son poids de carbonate de soude et deux fois et demie son poids de fleur de soufre. On obtient une masse scoriforme brune et cristalline qui se compose d'un mélange de sulfure d'iridium et de sulfure d'osmium, recouvert par une couche de sulfure alcalin, au milieu de

Digitized by Google

laquelle on distingue quelques petits cristaux de sulfure d'iridium, et le tout est recouvert d'une croûte vitreuse brune de silicate alcalin et terreux. Après avoir opéré un triage mécanique de ces matières, on lave à grande eau la masse sulfurée, puis on la traite par l'acide muriatique étendu à chaud, et on la lave de nouveau. De cette manière on sépare toutes les substances étrangères, et le résidu est un mélange de sulfures d'iridium et d'osmium purs.

Pour séparer ensuite l'osmium de l'iridium, on introduit ce mélange dans une cornue de grès avec trois fois son poids de sulfate acide de mercure; on adapte à la cornue une allonge et un récipient qui communiquent avec un flacon contenant de l'ammoniaque, et l'on chauffe graduellement jusqu'au rouge. Il se dégage des vapeurs qui se condensent en un liquide bleu dans l'allonge, et le col se trouve rempli et souvent obstrué par un composé solide d'oxide d'osmium et de mercure. Quant à l'iridium, il reste tout entier au fond de la cornue à l'état d'oxide, et il ne retient pas de trace d'osmium.

M. Persoz considère le liquide bleu comme un oxisulfure d'osmium : pour en séparer le métal on le traite par le zinc ou bien on le mêle avec de l'eau, qui le change en une substance brune insoluble que l'on réduit en la chauffant dans un tube de verre traversé par un courant de gaz hydrogène ; il se dégage à la fois de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, et l'osmium reste pur à l'état pulvérulent. — Enfin on réduit aussi par le gaz hydrogène, dans un tube de verre, le composé d'iridium et de mercure qui se dépose dans le col de la cornue, et tout le mercure se volatilise. Osmium. Iridium.

L'expérience n'a pas encore prononcé relativement au procédé que nous venons de décrire : il est douteux qu'on puisse séparer le titane, etc., du minerai, par un seul traitement au moyen des sulfures alcalins, et il l'est encore plus que ce procédé donne de l'osmium exempt de soufre, pour lequel on sait que ce métal a une très grande affinité. Remarque.

*Purification du minerai.* — La présence du titane et de la zircône complique beaucoup le traitement de l'osmiure

Digitized by Google

d'iridium et rend très difficile la préparation de ces deux métaux à l'état de pureté : la *voie sèche* nous fournit heureusement plusieurs moyens fort simples de séparer de l'osmiure d'iridium toutes les substances dont il est mélangé, sans altérer aucunement cet osmiure. On peut 1°. fondre le minerai à une haute température avec du cuivre, du plomb ou de l'argent; 2°. le fondre à une température moyenne avec du plomb, et 3°. le traiter par la litharge.

Haute température.

1°. On a chauffé dans des creusets brasqués, à 150° p.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Minerai d'iridium. | 10g. | —— | 10g | —— | 10g |
| Cuivre en limaille. | 20. | Plomb | 20. | Argent | 20 |
| Borax fondu..... | 5. | —— | 5. | —— | 5 |
| | 35 | | 35 | | 35 |

On a eu pour résultat des culots métalliques d'apparence homogène, surmontés d'une scorie vitreuse noire qui s'est séparée aisément par le choc. Cette scorie devait contenir le titane, la zircône, etc., qui se trouvaient dans le minerai. Le culot cuivreux pesait 28g, le culot plombeux 24g, et le culot argentifère 27g,7. En traitant ces culots par l'acide nitrique pur, la totalité du cuivre, du plomb et de l'argent, s'est dissoute, et l'osmiure est resté à l'état de pureté : il était sous forme d'une scorie grisâtre sensiblement agglomérée; ce qui prouve qu'il n'était que disséminé dans la matière métallique et non en état de combinaison homogène.

Plomb.

2°. En chauffant le minerai d'osmiure d'iridium à la manière d'un essai de plomb avec 10 p. de litharge, 2 p. de carbonate de soude et 0,4 de charbon en poudre, on obtient une scorie bien fondue, compacte, d'un gris-noir, à cassure grenue et matte, et un culot métallique très bien formé et très net, qui pèse 10 p. Ce culot n'est autre chose que du plomb dans lequel l'osmiure est disséminé, et dont on sépare aisément celui-ci au moyen de l'acide nitrique, qui dissout tout le plomb.

On parvient exactement au même résultat en chauffant le minerai avec 12 p. de litharge et 0,25 de charbon. On obtient une scorie vitreuse compacte, couleur chocolat foncé, et opaque, et un culot de plomb qui pèse 7 à 8 p. Ce culot

Digitized by Google

contient l'osmiure, qu'on en sépare par l'acide nitrique. L'osmiure ainsi purifié est en poudre cristalline brillante, d'un gris-blanc comme le platine.

3°. On peut employer la litharge seule tout aussi bien que le plomb pour purifier le minerai d'osmiure d'iridium. On chauffe 1 p. de ce minerai avec 10 p. de litharge jusqu'à fusion complète, et l'on obtient une masse compacte d'un rouge-brun, transparente à la surface, mais noire et opaque à la partie inférieure. Cette scorie se compose d'une combinaison de la litharge avec les substances terreuses, le titane, etc., dans laquelle l'osmiure se trouve en suspension. On la concasse, on rejette les parties transparentes, parce qu'elles ne contiennent pas d'osmiure, on pile le reste; on le traite par l'acide nitrique un peu étendu, à une douce chaleur, puis par l'eau distillée chaude, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Ensuite, comme le résidu contient de la silice gélatineuse, on le fait bouillir avec de la potasse caustique, on le lave, et enfin, pour en achever la purification, on le fait bouillir avec de l'acide muriatique et on le lave de nouveau. L'osmiure ainsi préparé est pulvérulent, d'un gris de cendre, et il conserve le brillant et l'aspect cristallin qu'il a à l'état natif. Litharge.

En chauffant jusqu'à fusion 1 p. de minerai avec 10 p. de litharge et 0,05 de charbon, on obtient une scorie vitreuse, transparente, et au fond un mélange d'osmiure plombeux et de litharge. On sépare aisément la matière vitreuse par le triage, et en pilant le reste et le traitant par l'acide nitrique, etc., on obtient l'osmiure d'iridium parfaitement pur, de la manière la plus simple et la plus économique.

### ARTICLE IV. — *Préparation du platine, etc.*

Après qu'on a séparé les uns des autres le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium et l'osmium, il faut savoir les amener à l'état métallique et les purifier aussi exactement que possible. Voici comment on y parvient.

*Platine.* — On a le platine pur en calcinant le chlorure

Digitized by Google

ammoniacal d'un beau jaune et exempt d'iridium. La calcination doit être opérée à une température ménagée, afin que les vapeurs n'entraînent pas de chlorure. On peut aussi obtenir le platine métallique en calcinant le chlorure potassique ou sodique et lavant ensuite à grande eau; mais dans ce cas, pour hâter la décomposition, il convient d'ajouter au chlorure une certaine quantité de carbonate alcalin.

Quand il ne s'agit que de préparer le platine pour les besoins des arts, on précipite immédiatement la dissolution du minerai dans l'eau régale, par le sel ammoniac; mais alors il renferme toujours une quantité notable d'iridium. En fractionnant le précipité, l'on peut se procurer du platine à différens degrés de pureté, le premier dépôt ne contenant qu'une trace de métaux étrangers, tandis que les dépôts subséquens renferment une proportion toujours croissante d'iridium. — Le platine parfaitement pur est plus mou que l'argent, et moins propre, à cause de cela, à servir pour faire des creusets et divers autres instrumens, que le platine qui contient un peu d'iridium, parce que ce métal lui donne de la dureté et de l'élasticité.

Agglomération

Le platine provenant de la simple calcination des chlorures est en poudre ou en masses à peine cohérente: c'est ce qu'on appelle le *platine en éponge*. Pour l'avoir en masses compactes, ordinairement on commence par l'exposer au feu d'un fourneau de porcelaine après l'avoir fortement comprimé dans des creusets; puis on le forge comme le fer, en le martelant avec précaution, d'abord à la chaleur blanche et ensuite à froid. Mais Wollaston préférait le procédé suivant, qu'il a imaginé et qui par son ordre a été rendu public après sa mort. On prend du platine en poudre fine provenant de la calcination du chlorure ammoniacal à une chaleur modérée; on le délaie dans l'eau et on le passe à travers un tamis de soie, pour qu'il n'y reste aucun grain aggloméré. On l'introduit à l'état de pâte liquide dans un tube de laiton d'environ 7 pouces de longueur sur 1 pouce de diamètre, un peu évasé, et dont l'intérieur a été graissé avec du saindoux; ce tube est

Procédé de Wollaston.

Digitized by Google

fermé à la partie inférieure par un tampon d'acier qui y pénètre d'un quart de pouce ; quand il est plein on ajuste à son extrémité un disque d'étoffe de laine, et l'on comprime la matière avec un piston de bois ; ensuite on remplace ce disque de laine par une rondelle de cuivre, on place le tube horizontalement, et on le soumet, au moyen d'une machine, à une pression extrêmement forte. Alors la masse de platine a acquis une grande consistance, et l'on peut sans difficulté l'extraire du tube. Sa densité est d'environ 10. On la chauffe au rouge sur un feu de charbon, pour brûler la graisse et lui donner encore plus de cohésion ; puis on l'expose à la haute température d'un fourneau à vent pendant 20 minutes ; et afin qu'elle ne soit pas souillée par les cendres, on la met debout sur une brique couverte de sable, et on la recouvre avec un creuset renversé. La masse étant alors retirée du fourneau, on la met debout sur une enclume, et on la frappe sur son sommet et à coups redoublés avec un marteau pesant. Si en la forgeant ainsi le cylindre se courbe, il faut bien se garder de le frapper sur le côté, car il se briserait indubitablement ; mais il est possible de le redresser par des coups adroitement appliqués aux deux extrémités ; enfin on forge alors le lingot comme du fer, en le chauffant et le martelant successivement. Quand il a été forgé il ne reste plus qu'à le décaper ; ce qu'on fait en l'enduisant d'un mélange, à parties égales, de borax et de tartre, le chauffant dans un creuset, et le mettant digérer dans de l'acide sulfurique, qui dissout aisément et complètement les scories qui se sont formées.

Delisle est le premier qui ait eu l'idée, en 1773, de purifier le platine en le précipitant de ses dissolutions par le sel ammoniac et calcinant le précipité ; mais ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'on est parvenu à agglomérer et à forger le platine en éponge. Avant cette époque on employait l'action de l'arsenic pour agglomérer le platine. Scheffer avait annoncé ce procédé en 1752 ; Willis, Margraf, Guyton-Morveau, Achard et Domi, l'avaient employé et perfectionné ; mais c'est Janetti qui,

Traitement par l'arsenic.

Digitized by Google

vers 1790, l'a le premier pratiqué en grand, et a établi la première fabrique d'objets de platine.

Procédé de Janetti.

Son procédé, publié en 1792, est le suivant. On pulvérise le minerai dans l'eau, et l'on en sépare les particules ferrugineuses les plus légères, par lévigation. On mêle 3 marcs de minerai lavé avec 6 marcs d'oxide blanc d'arsenic et 2 marcs de potasse raffinée. On fait fondre, on casse le creuset, et l'on en retire un culot fragile qu'on réduit en poudre, et qu'on refond une seconde et même une troisième fois de la même manière. Le fer et le cuivre sont alors complètement séparés à la faveur de l'acide arsénieux, qui les oxide; tandis que, d'un autre côté, il se forme un arséniure de platine par l'effet de l'action simultanée de l'arsenic sur le platine, et de l'acide arsénique sur la potasse. On brise le culot d'arséniure et on le fait fondre encore une fois en lui ajoutant son poids d'acide arsénieux et son poids de potasse; mais on opère dans un scorificatoire d'environ 4 pouces de diamètre. On obtient un culot plat qui est fort sonore. On place ce culot et plusieurs autres semblables, de champ dans une moufle, et l'on chauffe lentement et graduellement pour volatiliser l'arsenic par le grillage, sans faire fondre ni ramollir les culots : on élève la température à mesure que l'opération avance, et de temps à autre on plonge les culots dans l'huile, pour réduire les arséniates et faciliter la séparation de l'arsenic; enfin, lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, on place les uns sur les autres plusieurs culots, qui sont alors fort poreux; on les chauffe au blanc, et on les soude sous le marteau, en les frappant d'abord avec de grandes précautions, et enfin on les forge comme du fer. — Dans ce procédé on pourrait remplacer l'acide arsénieux par un mélange d'acide phosphorique et de charbon.

*Palladium.* — La calcination du cyanure de palladium en vase clos donne immédiatement le métal pur. — Lorsqu'il est à l'état de chlorure double on calcine ce chlorure dans un creuset de porcelaine, en y ajoutant une certaine quantité de sel ammoniac, qui rend la réduction plus facile.

Digitized by Google

*Rhodium.* — On peut décomposer l'oxide et les chlorures simples et doubles de rhodium par la chaleur seule; mais il est préférable de les réduire en les chauffant doucement dans un courant de gaz hydrogène, en ayant l'attention de laisser refroidir le métal dans le gaz avant de l'exposer à l'air, parce que sans cette précaution il pourrait s'enflammer ou du moins s'oxider, le gaz hydrogène qu'il retient dans ses pores donnant presque toujours naissance à une petite quantité d'eau qu'on ne peut en chasser sans l'oxider, qu'en le chauffant en vase clos.

*Iridium.* — On peut réduire les oxides et les chlorures d'iridium par la chaleur; mais il vaut mieux employer l'action du gaz hydrogène, comme pour le rhodium.

L'iridium retient l'osmium avec une grande opiniâtreté. On reconnaît la présence de ce dernier en plaçant une petite quantité de métal sur une feuille de platine, et chauffant à la limite extérieure de la flamme d'une lampe à alcool; alors cette flamme devient très éclatante, parce que par le contact de l'air il se forme de l'acide osmique qui, se dégageant au travers des matières combustibles, se réduit, et dépose de l'osmium métallique solide qui se trouve dans un état de grande incandescence. Le même phénomène se renouvelle un grand nombre de fois en avançant et retirant alternativement la feuille de platine dans la flamme. Épreuve.

Pour purifier l'iridium il faut le chauffer dans un courant de chlore, qui entraîne la plus grande partie de l'osmium; mais il en reste encore une petite quantité. Pour enlever jusqu'aux dernières traces de ce métal il faut réduire le chlorure d'iridium qui s'est formé, à la plus basse température possible, puis le chauffer à l'air libre pour volatiliser l'osmium par grillage, réduire de nouveau l'oxide d'iridium par le gaz hydrogène, etc., et réitérer ce traitement jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de l'acide osmique. Purification.

*Osmium.* — Il y a, selon M. Berzelius, deux manières d'extraire l'osmium métallique des dissolutions d'acide osmique.

Digitized by Google

Ammoniaque. 1°. On sature la liqueur d'ammoniaque, et on l'expose, dans un vase à long col, à une température de 40 à 60°; elle devient d'un brun-noir et opaque, et se change en un composé de deutoxide d'osmium et d'ammoniaque; en évaporant pour chasser l'excès d'alcali, la plus grande partie de l'oxide se précipite, et l'on sépare le reste en ajoutant à la liqueur un peu de potasse caustique. On dissout l'oxide dans l'acide muriatique, on ajoute un peu de sel ammoniac à la dissolution, on l'évapore à sec, on calcine le résidu dans une cornue, graduellement et jusqu'au rouge, aussi long-temps qu'il se dégage du gaz, et l'osmium reste sous forme d'une masse cohérente, poreuse, d'un gris métallique tirant sur le bleu.

Mercure. 2°. On ajoute de l'acide muriatique à la dissolution d'acide osmique, on y introduit du mercure, et on la maintient pendant plusieurs jours dans un flacon bien bouché, à une chaleur de 40°; il se précipite un amalgame de mercure et du protochlorure de mercure. En calcinant le dépôt en vase clos, l'osmium reste sous forme d'une poudre noire non métallique.

Osmium aggloméré. Pour avoir l'osmium doué de tout son éclat métallique et un peu aggloméré, il faut chauffer doucement de l'acide osmique dans un courant de gaz hydrogène, et faire passer le mélange des gaz dans un tube de verre qu'on chauffe au rouge sur un point : l'osmium se dépose vers ce point en une masse cohérente d'un blanc tirant sur le bleu-gris, et qu'on peut réduire sous le marteau en feuilles minces. Ces feuilles ont assez d'élasticité et de ténacité pour pouvoir être pliées un peu sur elles-mêmes et reprendre leur forme primitive; cependant on les casse et on les pulvérise facilement.

FIN DU SECOND ET DERNIER VOLUME.

SBN 607828

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google